

①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Off nlegungsschrift
⑪ DE 31 17 302 A 1

⑤① Int. Cl. 3:
B 32 B 15/08
B 32 B 27/32
B 32 B 27/38
B 32 B 31/00

②① Aktenzeichen:
②② Anmeldetag:
④③ Offenlegungstag:

P 31 17 302.0-16
30. 4. 81
4. 3. 82

Patentamt

③⑩ Unionspriorität: ③② ③③ ③①
30.04.80 JP P56229-80

⑦② Erfinder:
Miyata, Nobuyoshi; Murase, Heihachi, Amagasaki, JP

⑦① Anmelder:
Kansai Paint Co., Ltd., Amagasaki, Hyogo, JP

⑦④ Vertreter:
Kraus, W., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Weisert, A., Dipl.-Ing.
Dr.-Ing., Pat.-Anw., 8000 München

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Verfahren zur Herstellung eines aufgetragenen Films aus einem olefinischen Harz

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines olefinischen Harzfilms auf einem Metallsubstrat, gemäß dem

A) ein mehrschichtiger, aufgetragener Film, der einen olefinischen Harzfilm als Oberflächenschichtteil und einen gehärteten Epoxyharzfilm als Unterschichtteil enthält, auf einem Metallsubstrat gemäß einem einzigen Beschichtungsverfahren unter Verwendung einer Überzugsmasse, die einen mehrschichtigen Film ergibt, hergestellt wird, wobei die Überzugsmasse als Hauptharzkomponente

a) ein festes Pulver, welches ein olefinisches Harz mit einem Schmelzindex von 0,3 bis 80 g/10 min enthält,

b) ein festes Pulver, welches ein modifiziertes olefinisches Harz, das polare Gruppen enthält, mit einem Schmelzindex von 0,3 bis 80 g/10 min enthält, und

c) ein filmbildendes, harzförmiges Material, das ein Epoxyharz mit einem zahlendurchschnittlichen Molekulargewicht von etwa 350 bis etwa 4000 und einem Epoxyäquivalent von 150 bis 3800 und ein Härtungsmittel dafür enthält, umfaßt, und

B) dann ein olefinisches Harzabdeckungs- bzw. Belagmaterial auf der olefinischen Harzoberflächenschicht des mehrschichtigen, aufgetragenen Films in der Wärme verklebt wird.

(31 17 302)

DE 31 17 302 A 1

DE 31 17 302 A 1

KRAUS & WEISERT

PATENTANWÄLTE

DR. WALTER KRAUS DIPLOMCHEMIKER · DR.-ING. ANNEKÄTE WEISERT DIPL.-ING. FACHRICHTUNG CHEMIE
IRMGARDSTRASSE 15 · D-8000 MÜNCHEN 71 · TELEFON 089/797077-797078 · TELEX 05-212156 kpat d
TELEGRAMM KRAUSPATENT

2899 AW/My

KANSAI PAINT CO., LTD.
Amagasaki, Japan

Verfahren zur Herstellung eines aufgetragenen Films
aus einem olefinischen Harz

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zur Herstellung eines olefinischen Harzfilms auf einem Metallsubstrat, dadurch gekennzeichnet, daß man

(A) einen aufgetragenen, mehrschichtigen Film, der einen olefinischen Harzfilm als Oberflächenschichtteil und einen gehärteten Epoxyharzfilm als Unterschichtteil auf einem metallischen Substrat enthält, gemäß einem einzigen Beschichtungsvorgang unter Verwendung einer Überzugsmasse, die einen mehrschichtigen Film bildet, die als Hauptbestandteile

(a) ein festes Pulver, welches ein olefinisches Harz mit einem Schmelzindex von 0,3 bis 80 g/10 min enthält,

(b) ein festes Pulver, welches ein polare Gruppen enthaltendes, modifiziertes olefinisches Harz mit einem Schmelzindex von 0,3 bis 80 g/10 min enthält, und

(c) ein filmbildendes, harzförmiges Material aus einem Epoxyharz mit einem zählendurchschnittlichen Molekulargewicht von etwa 350 bis etwa 4000 und einem Epoxyäquivalent von 150 bis 3800 und einem Härtungsmittel dafür herstellt, und

(B) ein olefinisches Harz-Belagmaterial mit der olefinischen Harzoberflächenschicht des mehrschichtigen, aufgetragenen Films in der Wärme verbindet.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das olefinische Harz in dem festen Pulver (a) einen Schmelzindex von 1,5 bis 60 g/10 min besitzt.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das olefinische Harz in dem festen Pulver (a) Polyäthylen, Polypropylen oder ein Äthylen/Propylen-Copolymeres ist.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das olefinische Harz in dem festen Pulver (a) Polyäthylen ist.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das feste Pulver (a) bis zu 150 Gew.%, bezogen auf das Gewicht des olefinischen Harzes, eines Farbstoffs und/oder eines Füllstoffs enthält.

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das feste Pulver (a) einen durchschnittlichen Teilchendurchmesser nicht über $74\text{ }\mu\text{m}$ aufweist.

7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die polare Gruppe in dem polare Gruppen enthaltenden, modifizierten, olefinischen Harz ein Atom oder eine Atom-

gruppierung ist, enthaltend mindestens ein Heteroatom aus der Gruppe Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel- und Halogenatome.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Atomgruppierung eine Hydroxyl-, Oxo-, Carboxyl-, Carboxyl-, Carboxylatester-, Carbonsäureanhydrid-, Sulfonyl-, Sulfo-, Nitril- oder Amidgruppe ist.

9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge an polarer Gruppe, die in dem polare Gruppen enthaltenden, modifizierten, olefinischen Harz enthalten ist, 0,2 bis 15 Gew.%, bezogen auf das Gewicht des Harzes, beträgt.

10. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das polare Gruppen enthaltende, olefinische Harz ein Copolymeres aus mindestens einem Olefin und mindestens einem damit copolymerisierbaren, polare Gruppen enthaltenden Vinylmonomeren, ein Pfropfcopolymeres aus einem olefinischen Harz mit daran angepfropftem, polare Gruppen enthaltendem Vinylmonomerem oder ein halogeniertes, chlorsulfo- niertes, sulfoniertes oder ozonoxidiertes Produkt eines olefinischen Harzes ist.

11. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das polare Gruppen enthaltende, modifizierte, olefinische Harz ein Äthylen/Vinylacetat-Copolymeres, Äthylen/Acrylsäure-Copolymeres, fluoriertes Polyäthylen, chloriertes Polyäthylen, chlorsulfoniertes Polyäthylen, sulfoniertes Polyäthylen, ozonoxidiertes Polyäthylen, Maleinsäureanhydrid-gepfropftes Polyäthylen, Acrylsäure-gepfropftes Polyäthylen, Acrylnitril-gepfropftes Polyäthylen oder Acrylamid-gepfropftes Polyäthylen ist.

12. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das polare Gruppen enthaltende, modifizierte, olefinische Harz einen Schmelzindex von 1,5 bis 60 g/10 min aufweist.
13. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das feste Pulver (b) bis zu 150 Gew.%, bezogen auf das Gewicht des polare Gruppen enthaltenden, modifizierten, olefinischen Harzes, eines Farbstoff und/oder eines Füllstoffs enthält.
14. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das feste Pulver (b) einen durchschnittlichen Teilchendurchmesser von nicht mehr als $74\text{ }\mu\text{m}$ aufweist.
15. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Epoxyharz ein durchschnittliches Molekulargewicht von etwa 900 bis etwa 3000 besitzt.
16. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Epoxyharz ein Epoxyäquivalent im Bereich von 450 bis 2100 aufweist.
17. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Epoxyharz aus der Gruppe Epoxyharze vom Polyphenol/Epihalogenhydrin-Kondensattyp, Epoxyharze vom Phenol/Formaldehyd-Kondensattyp und Epoxyharze vom polymerisierten Fettsäuretyp ausgewählt wird.
18. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß das Epoxyharz ein Epoxyharz vom Polyphenol/Epihalogenhydrin-Kondensattyp ist.
19. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das filmbildende Harzmaterial mindestens 0,7 Äquiv.

pro Epoxygruppe in dem Epoxyharz eines Härtungsmittels enthält.

20. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die einen mehrschichtigen Film ergebende Überzugsmasse in Form eines Pulvers, einer vollständigen Aufschlämmung oder einer Partialaufschlämmung vorliegt.

21. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Summe der wahren Volumen des festen Pulvers (a) und des festen Pulvers (b) 5 bis 300%, bezogen auf das wahre Volumen des harzförmigen Materials (c), beträgt.

22. Verfahren nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, daß die Summe der wahren Volumen des festen Pulvers (a) und des festen Pulvers (b) 20 bis 200%, bezogen auf das wahre Volumen des harzförmigen Materials (c), beträgt.

23. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das wahre Volumen des festen Pulvers (b) 1 bis 30%, bezogen auf das wahre Volumen des festen Pulvers (a), beträgt.

24. Verfahren nach Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, daß das wahre Volumen des festen Pulvers (b) 3 bis 20%, bezogen auf das wahre Volumen des festen Pulvers (a), beträgt.

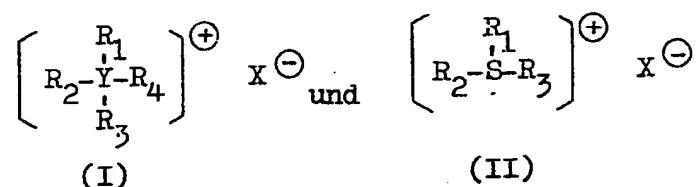
25. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Überzugsmasse, die einen mehrschichtigen Film ergibt, 50 bis 300 Gew. Teile eines Dispersionsmediums/100 Gew. Teile festes Pulver (a), festes Pulver (b) und harzförmiges Material (c) insgesamt enthält.

26. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der mehrschichtige, aufgetragene Film eine Dicke von 30 bis 250 μm aufweist.

27. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die einen mehrschichtigen Film ergebende Überzugsmasse auf die Oberfläche des Metallsubstrats aufgetragen und bei einer Temperatur von etwa 150 bis etwa 250°C gebrannt wird.

28. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberfläche des Metallsubstrats zuvor mit einer Lösung, die mindestens eine Oniumverbindung enthält, beschichtet wird.

29. Verfahren nach Anspruch 28, dadurch gekennzeichnet, daß die Oniumverbindung unter Verbindungen der folgenden Formeln (I) und (II)



ausgewählt wird, worin Y ein Stickstoff-, Phosphor- oder Arsenatom bedeutet, R_1 , R_2 , R_3 und R_4 identisch oder unterschiedlich sind und je ein Wasserstoffatom oder eine organische Gruppe mit nicht mehr als 8 Kohlenstoffatomen bedeuten und X^\ominus für ein Anion steht.

30. Verfahren nach Anspruch 29, dadurch gekennzeichnet, daß die organische Gruppe eine Kohlenwasserstoffgruppe mit nicht mehr als 8 Kohlenstoffatomen und einem Heteroatom, ausgewählt aus der Gruppe hydroxylische und ätherische Sauerstoffatome und Halogenatome, ist.

31. Verfahren nach Anspruch 30, dadurch gekennzeichnet, daß die organische Gruppe ausgewählt wird aus der Klasse Alkylgruppen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Cycloalkylgruppen mit 5 bis 8 Kohlenstoffatomen, Cycloalkyl-alkylgruppen mit 5 bis 8 Kohlenstoffatomen, Phenylgruppe, Tolygruppe.

- 7 -

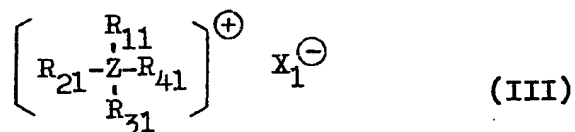
Xylylgruppe , Benzylgruppe , Hydroxyalkylgruppen mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, Alkoxyalkylgruppen mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und Halogenalkylgruppen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen.

32. Verfahren nach Anspruch 31, dadurch gekennzeichnet, daß die organische Gruppe ausgewählt wird aus der Klasse Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Hydroxyalkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkoxyalkylgruppen mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, Halogenalkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Phenylgruppen und Benzylgruppen.

33. Verfahren nach Anspruch 29, dadurch gekennzeichnet, daß das Anion X^{\ominus} aus der Gruppe $PO_4^{3\ominus}$, $HPO_4^{2\ominus}$, $H_2PO_4^{\ominus}$, $SO_4^{2\ominus}$, NO_3^{\ominus} , OH^{\ominus} , CH_3COO^{\ominus} , $C_2H_5COO^{\ominus}$, $CH_3CH(OH)COO^{\ominus}$ und $C_6H_5SO_3^{\ominus}$ ausgewählt wird.

34. Verfahren nach Anspruch 33, dadurch gekennzeichnet, daß das Anion ein Halogenion ist.

35. Verfahren nach Anspruch 29, dadurch gekennzeichnet, daß die Oniumverbindung eine Ammonium- oder Phosphoniumverbindung der folgenden Formel



ist, worin Z ein Stickstoff- oder Phosphoratom bedeutet, R_{11} , R_{21} , R_{31} und R_{41} gleich oder unterschiedlich sind und je eine Niedrigalkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, eine Hydroxyalkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, eine Alkoxyalkylgruppe mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, eine Halogenalkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, eine Phenylgruppe oder eine Benzylgruppe bedeuten und X_1^{\ominus} für ein Halogenion steht.

36. Verfahren nach Anspruch 28, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung die Oniumverbindung in einer Konzentration von 0,01 bis 30 Gew.% enthält.

37. Verfahren nach Anspruch 28, dadurch gekennzeichnet, daß die Behandlung erfolgt, indem man die Oberfläche des Substrats mit der Lösung beschichtet.

38. Verfahren nach Anspruch 37, dadurch gekennzeichnet, daß die Oniumverbindung in einer Rate von etwa 0,001 bis etwa $1,5 \text{ g/m}^2$ aufgetragen wird.

39. Verfahren nach Anspruch 28, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung ein Mono-, Di- oder Tri-(hydroxy-niedrigalkyl)-amin oder Phosphorsäure enthält.

40. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Olefinharz-Belagmaterial Polyäthylen, Polypropylen, Äthylen/Propylen-Copolymeres, Äthylen/Vinylacetat-Copolymeres oder mit Metallionen vernetztes Äthylen/Acrylsäure-Copolymeres ist.

41. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Olefinharz-Belagmaterial Polyäthylen ist.

42. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Olefinharz-Belagmaterial einen Schmelzindex nicht über 1 g/10 min aufweist.

43. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Olefinharz-Belagmaterial in der Schmelze unter Erwärmen gemäß einem Extrudierbeschichtungsverfahren oder einem Pulverschmelz-Klebeverfahren verklebt wird.

44. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Olefinharz-Belagmaterial eine Beschichtungsdicke von 0,5 bis 5 mm aufweist.

45. Metallgegenstand, dadurch gekennzeichnet, daß auf ihm ein olefinischer Harzfilm gemäß dem Verfahren von Anspruch 1 vorhanden ist.

B s c h r e i b u n g

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines aufgetragenen Films aus einem olefinischen Harz mit sehr guter Adhäsion gegenüber einem Metallsubstrat. Die Erfindung betrifft insbesondere ein Verfahren zur Herstellung eines Belages aus einem olefinischen Harz auf der Oberfläche eines Metallsubstrats mit hoher Adhäsionsfestigkeit, bei dem als klebende Zwischenschicht eine neue, mehrschichtige, filmerzeugende Überzugsmasse verwendet wird, welche als Hauptharzbestandteile ein ein olefinisches Harz enthaltendes, festes Pulver, ein modifiziertes, olefinisches Harz mit polarer Gruppe enthaltendes, festes Pulver und ein ein Epoxyharz enthaltendes, filmbildendes, harzförmiges Material verwendet werden.

Bituminöse Materialien, wie Asphalt oder Kohleteeremaille, werden seit langem als korrosionsbeständige Außenüberzüge für Pipelines bzw. Rohrleitungen verwendet. Wegen Umweltverschmutzungsproblemen und des starken Abbaus der Antikorrosionseigenschaften im Lauf der Zeit wurden diese Materialien allmählich durch plastische Materialien abgelöst, welche gute Korrosionsbeständigkeit und Dauerhaftigkeit aufweisen. Olefinische Harze, wie Polyäthylen oder Polypropylen, haben als Antikorrosions-Überzugsmaterialien Beachtung gefunden und technische Verwendbarkeit erreicht, da sie chemisch inert sind, gute mechanische Eigenschaften, elektrische Eigenschaften, Verarbeitbarkeit, Korrosionsbeständigkeit und Dauerhaftigkeit aufweisen. Die olefinischen Harze besitzen jedoch den Nachteil, daß ihre Adhäsion gegenüber der Metalloberfläche extrem schlecht ist. Man hat Versuche unternommen, diesen Nachteil zu beseitigen, z.B. durch Verwendung alphaltischer oder kautschukartiger Klebmittel oder indem man ein olefinisches Harz auf das Metallsubstrat mittels eines Klebstoffs aus einem mo-

modifizierten Polyolefin, das, darin eingeführt, klebfähige, funktionelle Gruppen (z.B. eine Hydroxyl- oder Carboxylgruppe) enthält, zu verkleben. Keines dieser Verfahren ist wirklich hinsichtlich der Adhäsion in kaltem oder warmem Zustand, der Korrosionsbeständigkeit usw. zufriedenstellend.

Andererseits besitzen viele Epoxyharz-Anstrichmittel eine sehr gute Adhäsion gegenüber Metallsubstraten und eine gute Korrosionsbeständigkeit. Es ist jedoch schwierig, mit ihnen einen überdicken Überzug herzustellen, wie man es mit olefinischen Harzauskleidungs- bzw. -beschichtungsmaterialien kann.

Olefinische Harze und Epoxyharze besitzen ihre eigenen Vor- und Nachteile als Auskleidungs- bzw. Belagmaterialien für Metallsubstrate, wie Rohrleitungen. Man hat Versuche unternommen, aufgetragene Filme aus einer Kombination verschiedener Harze herzustellen, wobei man die Vorteile der entsprechenden Harze ausgenutzt hat. Beispielsweise wurde ein Verfahren vorgeschlagen, bei dem ein gehärteter Überzug aus einem Epoxyharz mit guter Korrosionsbeständigkeit und guter Adhäsion als Grundierungsmittel auf die Oberfläche eines Metallsubstrats aufgetragen wurde und bei dem dann ein olefinischer Harzüberzug auf dem Grundierungsmittel über einen Überzug aus dem zuvor erwähnten, modifizierten Polyolefin, welches klebefähige, funktionelle Gruppen enthält, und bei dem kaum Schwierigkeiten bei der Adhäsion gegenüber der Oberfläche des Grundierungsmittels auftreten, gebildet hat. Da jedoch bei diesem Verfahren zwei oder mehrere Beschichtungsvorgänge erforderlich sind, besitzt es den Nachteil, daß das Verfahren komplex ist und daß sich die Produktionskosten dadurch erhöhen.

Zur Beseitigung dieses Nachteils wurde ein sog. mehrschichtiges, filmerzeugendes Beschichtungsmaterial entwickelt,

welches zu einem mehrschichtigen Film verformt werden kann, der einen Epoxyharzüberzug als Unterschicht und einen olefinischen Harzüberzug als Oberflächenschicht aufweist, wobei das Material gemäß einem einzigen Beschichtungsverfahren aufgetragen werden kann. Ein Beispiel ist eine Pulverbeschichtungsmasse, die einen mehrschichtigen Film ergibt (vergl. JA-AS 14577/1978). Ein mehrschichtiger Film wird aus dieser Pulverbeschichtungsmasse hergestellt, indem man das Phasentrennungsphänomen ausnutzt, das zwischen verschiedenen Arten von Polymeren auftritt. Es ist erforderlich, daß einige Unterschiede in den Verträglichkeitsparametern der Oberflächenspannung und dem Parameter bei der Herstellung des mehrschichtigen Films zwischen den zwei oder mehreren Überzugsharzen vorhanden sind. In der genannten JA-AS werden verschiedene Kombinationen aus Harzen beschrieben, die diese Bedingungen erfüllen. Eine Kombination aus einem Epoxyharz und einem olefinischen Harz (insbesondere Polyäthylen) wird besonders erwähnt. Zur Herstellung eines mehrschichtigen, aufgetragenen Films mit den zuvor erwähnten Eigenschaften unter Verwendung einer Pulverüberzugsmasse, welche eine Kombination aus einem Epoxyharz und einem Olefinharz enthält, gibt es eine Grenze für die Mischverhältnisse der Harze, der Dicke des mehrschichtigen, aufgetragenen Films für die richtige Bildung eines mehrschichtigen, aufgetragenen Films. Es ist schwierig, mittels eines einzigen Beschichtungsvorgangs einen mehrschichtigen, aufgetragenen Film herzustellen, der einen Oberflächenschichtteil aus dem olefinischen Harzüberzug mit solcher Filmdicke aufweist, daß die gewünschten mechanischen Eigenschaften, elektrischen Eigenschaften, Verarbeitbarkeit, Dauerhaftigkeit, Korrosionsbeständigkeit usw. erhalten werden. Ein weiterer Nachteil ist der, daß die Adhäsion zwischen der olefinischen Harzschicht und der Epoxyharzschicht nicht immer ausreicht.

Die Anmeldung hat sich insbesondere mit der Tatsache beschäftigt, daß der Oberflächenschichtteil eines mehrschichtigen, aufgetragenen Films, der aus einem Epoxyharz (dem Unterschichtteil) und einem Olefinharz (dem Oberflächenschichtteil) besteht, und der aus der zuvor erwähnten, mehrschichtigen Filmerzeugungs-Überzugsmasse hergestellt wird, ein thermoplastisches Olefinharz enthält. Die Untersuchungen wurden zu der Erfindung geführt, daß durch Wiederschmelzen des olefinischen Harzfilms auf dem Oberflächenschichtteil und durch Schmelzverbindung der Belagschicht aus dem olefinischen Harz mit der gewünschten Dicke des Oberflächenschichtteils leicht ein aufgetragener Film aus Olefinharz gebildet werden kann, der fest auf dem Metallsubstrat haftet und der die gewünschte Filmdicke enthält. Weiterhin wurde gefunden, daß durch Einarbeitung eines modifizierten Olefinharzes, welches polare Gruppen enthält, als dritte Komponente in die mehrschichtige Filmbildungsmasse ein mehrschichtiges, aufgetragener Film erhalten werden kann, bei dem der olefinische Harzüberzug in dem Oberflächenschichtteil fest an dem Epoxyharzüberzug in dem Unterschichtteil haftet, bedingt durch die Zwischenschicht aus modifiziertem, olefinischem Harz.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung eines olefinischen Harzfilms auf einem Metallsubstrat, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man

(A) einen mehrschichtigen, aufgetragenen Film erzeugt, der einen olefinischen Harzfilm als Oberflächenschichtteil und einen gehärteten Epoxyharzfilm als Unterschichtteil auf einem Substrat enthält, gemäß einem einzigen Beschichtungsvorgang, bei dem eine Überzugsmasse, die einen mehrschichtigen Film ergibt, verwendet wird und die als Hauptharzkomponenten enthält:

(a) ein festes Pulver, das in ol finisches Harz mit einem Schmelzindex von 0,3 bis 80 g/10 min enthält [im folgenden als "festes Pulver (a)" bezeichnet],

(b) ein festes Pulver, das ein polare Gruppen enthaltendes, modifiziertes, olefinisches Harz enthält, mit einem Schmelzindex von 0,3 bis 80 g/10 min [im folgenden als "festes Pulver (b)" bezeichnet], und

(c) ein filmbildendes, harzförmiges Material, das ein Epoxyharz mit einem zahlendurchschnittlichen Molekulargewicht von etwa 350 bis etwa 4000 und einem Epoxyäquivalent von 150 bis 3800 und ein Härtungsmittel dafür enthält, und bei dem dann

(B) das olefinische Harzbelagmaterial an die olefinische Harzoberflächenschicht des mehrschichtigen, aufgetragenen Films schmelzverklebt wird.

Wie oben ausgeführt, wird erfindungsgemäß ein mehrschichtiger: aufgetragener Film erzeugt, welcher ein Epoxyharz (unterer Schichtteil) und ein Olefinharz (Oberflächenschichtteil) enthält, wobei der Film eine ausgezeichnete Adhäsion gegenüber dem Metallsubstrat besitzt und die Bestandteile eine gute Adhäsion miteinander aufweisen. Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren kann man leicht einen aufgetragenen Film mit der gewünschten Filmdicke herstellen, wobei der Film eine Epoxyharzschicht mit ausgezeichneter Korrosionsbeständigkeit, die fest an das Metallsubstrat gebunden ist, eine Olefinharz-Klebeschicht, die fest an der Epoxyharzschicht haftet, und einen Belag aus olefinischem Harzmaterial, das in geschmolzenem Zustand mit dem olefinischen Harzklebeschicht integriert ist, enthält und ausgezeichnete Eigenschaften, wie Adhäsion, Korrosionsbeständigkeit, mechanische Eigenschaften, elektrische Eigenschaften und Dauerhaftigkeit, aufweist. Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung des aufgetragenen Films aus olefinischem Harz wird im folgenden näher erläutert.

Überzugsmasse für die Herstellung eines mehrschichtigen Films

Die Überzugsmasse für die Herstellung eines mehrschichtigen Films, die bei der vorliegenden Erfindung verwendet wird, enthält das feste Pulver (a), das feste Pulver (b) und das harzförmige Material (c) als Hauptharzkomponenten. Wird diese Überzugsmasse auf die Oberfläche aus einem Metallsubstrat nach einem einzigen Vorgang aufgetragen und gebrannt bzw. gebacken, so wird ein aufgetragener, mehrschichtiger Film erhalten. Bei diesem Film ist die Schicht aus gehärtetem Epoxyharzfilm zu der Metallsubstratseite hin orientiert, d.h. sie liegt als Unterschicht vor. Eine Schicht aus einer olefinischen Harzschicht ist zur Oberflächenseite hin über das polare Gruppen enthaltende, modifizierte, olefinische Harz orientiert. Die Überzugsmasse für die Herstellung eines mehrschichtigen Films kann in irgendeiner geeigneten Form vorliegen, die am besten geeignet ist, abhängig von den Überzugsbedingungen. Beispielsweise kann sie in Form einer Pulverüberzugsmasse, welche das feste Pulver (a), das feste Pulver (b) und das feste, harzförmige Material (c) in pulverförmigem Zustand enthält, als vollständiges Anstrichmittel des Aufschlammungstyps, welches man durch Dispersion des festen Pulvers (a), des festen Pulvers (b) und des harzförmigen Materials (c) in pulverförmigem Zustand in einem schlechten Lösungsmittel für alle diese Komponenten erhält, oder als Anstrichmittel des Partialaufschlammungstyps, welches man durch Dispersion und Auflösen des festen Pulvers (a), des festen Pulvers (b) und des harzförmigen Materials (c) in einer organischen Verbindung, welche ein schlechtes Lösungsmittel für das olefinische Harz und das modifizierte, olefinische Harz ist, welche jedoch ein gutes Lösungsmittel für das Epoxyharz in dem harzförmigen Material (c) ist, vorliegen.

Festes Pulver (a)

Das olefinische Harz, das als festes Pulver (a) verwendet wird, kann ein Homopolymeres aus einem Olefin, ein Copolymeres aus zwei oder mehreren Olefinen miteinander und ein Gemisch aus solchen Homopolymeren oder Copolymeren in beliebigen Anteilen sein. Die Olefine sind nicht nur solche, die nur eine Äthylenische Doppelbindung enthalten (Monoolefine), sondern ebenfalls solche, die zwei oder mehrere Äthylenische Doppelbindungen enthalten (Dioline etc.), und Beispiele sind Äthylen, Propylen, Buten, Isobutylen, Penten, Butadien und Isopren.

Typische Beispiele von olefinischen Harzen, die in dem festen Pulver (a) verwendet werden können, sind Polyäthylene mit niedriger Dichte, mittlerer Dichte und hoher Dichte, Polypropylen und Äthylen/Propylen-Copolymere, wobei die Polyäthylene besonders bevorzugt sind.

Diese olefinischen Harze können einzeln oder als Gemisch miteinander verwendet werden. Z.B. kann man durch Verwendung eines Gemisches aus Polyäthylen niedriger Dichte und Polyäthylen hoher Dichte die Oberflächenhärte oder Flexibilität des entstehenden, aufgetragenen Films einstellen.

Es ist wesentlich, daß das bei der vorliegenden Erfindung verwendete, olefinische Harz einen Schmelzindex von 0,3 bis 80 g/10 min, bevorzugt 1,5 bis 60 g/10 min, besitzt. Wenn der Schmelzindex des olefinischen Harzes unter 0,3 g/10 min liegt, ist die Schmelzfließfähigkeit des aufgetragenen Films zum Zeitpunkt des Auftragens und Backens der Überzugsmasse nicht ausreichend. Die Bildung eines mehrschichtigen, aufgetragenen Films wird gestört, und es treten bei der Herstellung glatter, aufgetragener Filme Schwierigkeiten auf. Wenn andererseits der Schmelzindex des olefinischen Harzes 80 g/10 min überschreitet, wird die Schmelzfließfähigkeit

des aufgetragenen Films extrem groß, und es ist schwierig, einen mehrschichtigen Film mit guter Zwischenschichtadhäsion herzustellen. Die Eigenschaften des aufgetragenen Films können schlecht sein.

Das erfindungsgemäß verwendete, feste Pulver (a) kann im wesentlichen nur aus dem olefinischen Harz bestehen oder es kann weiter ein färbendes Pigment (wie Titandioxid, Ruß, Eisenoxid, Aluminiumpulver und Phthalocyaninblau), ein Extenderpigment (wie Calciumcarbonat, Bariumsulfat, Talk und Ton), ein Rostschutzpigment (wie Bleiacetat, basisches Bleichromat, Zinkchromat, Zinkmolybdat, Aluminiumphosphat und Zinkpulver), einen Verstärkungsfüllstoff (wie Asbest, Glasflocken und Glasfasern) usw. enthalten. Es kann weiterhin Zusatzstoffe enthalten, die üblicherweise in Pulverüberzugsmassen verwendet werden, wie Dispersionsmittel, Ultraviolett-Absorptionsmittel, Fließkontrollmittel und thixotrope Mittel. Die Zugabe solcher Zusatzstoffe ermöglicht die Verfärbung des festen Pulvers (a), eine Verbesserung seiner mechanischen, chemischen und elektrischen Eigenschaften und verringert die Kosten.

Die Pulverisierung des olefinischen Harzes kann unter Verwendung per se bekannter Verfahren erfolgen, beispielsweise gemäß einem chemischen Pulverisierungsverfahren, bei dem eine das olefinische Harz enthaltende Lösung in ein schlechtes Lösungsmittel eingespritzt wird, so daß es in Pulverform ausfällt, oder gemäß einem mechanischen Pulverisierungsverfahren, bei dem es bei extrem niedrigen Temperaturen pulverisiert wird. Bevorzugt werden die oben als Beispiele aufgeführten Zusatzstoffe in dem olefinischen Harz vor dem Pulverisierungsvorgang verknetet und darin dispergiert. Die Menge an Zusatzstoffen ist nicht kritisch. Im allgemeinen kann die Menge bis zu 150 Gew.% und bevorzugt bis zu 120 G w.%, bezogen auf das Gewicht des olefinischen Harzes, betragen.

Die Teilchengröße des festen Pulvers (a) ist nicht sehr beschränkt und kann stark variiert werden, abhängig von der Art des Harzes, das in dem festen Pulver (a) verwendet wird, usw.. Wenn die Teilchengröße zu groß ist, kann man keinen glatten, dünnen Film erhalten. Bevorzugt besitzt daher das feste Pulver (a) einen durchschnittlichen Teilchendurchmesser von im allgemeinen nicht mehr als $74\text{ }\mu\text{m}$, bevorzugt nicht mehr als $44\text{ }\mu\text{m}$. Wenn andererseits die Teilchengröße zu klein ist, kann eine Staubexplosion oder ein hygienisches Problem auftreten. Die untere Grenze beträgt somit bevorzugt $10\text{ }\mu\text{m}$.

Festes Pulver (b)

Das modifizierte, olefinische Harz, das polare Gruppen enthält und in dem festen Pulver (b) verwendet wird, ist ein Harz, welches durch Einführung einer polaren Gruppe in ein olefinisches Harz gemäß einem geeigneten Verfahren erhalten wird. Ein solches Harz umfaßt beispielsweise ein Copolymeres aus mindestens einem Olefin, wie es als Beispiel bei dem festen Pulver (a) aufgeführt wurde, und einem anderen copolymerisierbaren, polare Gruppen enthaltenden Vinylmonomeren, Harze, die durch Pfropfpolymerisation eines polare Gruppen enthaltenden Vinylmonomeren mit olefinischen Harzen, die zuvor als Beispiele im Zusammenhang mit dem festen Pulver (a) aufgeführt wurden, erhalten werden, oder Harze, die man erhält, indem man polare Gruppen durch Halogenierung, Chlorsulfonierung, Sulfonierung und Ozonoxidation einführt.

Die "polare Gruppe", die in dem modifizierten, olefinischen Harz enthalten sein kann, kann beispielsweise Atome oder Atomgruppierungen enthalten, die eine gute Affinität für ein Epoxyharz aufweisen, das in dem im folgenden beschriebenen, harzförmigen Material (c) enthalten ist, und sie kann Heteroatome, wie Sauerstoff-, Stickstoff-, Schwefel- und Halogenatome, insbesondere Chlor- und Fluoratom, ent-

halten. Weitere Beispiele sind Atomgruppierungen, die diese Heteroatome enthalten, wie eine Hydroxylgruppe ($-\text{OH}$), eine Oxogruppe ($=\text{O}$), eine Carbonylgruppe ($> \text{C}=\text{O}$), eine Carboxylgruppe ($-\text{COOH}$), Carboxylatestergruppen ($-\text{COOR}$, worin R bevorzugt eine Niedrigalkylgruppe bedeutet), eine Carbonsäureanhydrid-Gruppe ($\begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \diagdown \\ -\text{C}-\text{O}- \end{smallmatrix}$), eine Sulfonylgruppe ($-\text{SO}_2$), eine Sulfogruppe ($-\text{SO}_3\text{H}$), eine Nitrilgruppe ($-\text{CN}$) und eine Amidgruppe ($-\text{CON} <$). Diese polaren Gruppen können einzeln oder als Kombination miteinander vorliegen. Der Gehalt an polaren Gruppen kann variieren, abhängig von der Art der polaren Gruppe etc. Wenn der Gehalt an polarer Gruppe zu groß ist, wird die Bildung eines mehrschichtigen, aufgetragenen Films gestört. Wenn er andererseits zu gering ist, kann man keine ausreichende Adhäsion zwischen der olefinischen Harzoberflächenschicht und dem Epoxyharz der Unterschicht erhalten. Im allgemeinen ist der Gehalt an polaren Gruppen bevorzugt so, daß die Oberflächenspannung des polare Gruppen enthaltenden, modifizierten, olefinischen Harzes während des Schmelzens in der Wärme höher ist als die des olefinischen Harzes in dem festen Pulver (a) während des Schmelzens in der Wärme und niedriger als die des Harzmaterials (c) während des Schmelzens in der Wärme. Es ist nicht leicht, einen genauen Bereich für den Gehalt an polaren Gruppen aufzuführen. Grob gesagt beträgt der geeignete Gehalt an polaren Gruppen, berechnet als Gehalt von Heteroatomen, die darin enthalten sind, im allgemeinen 0,2 bis 15 Gew.%, vorzugsweise 0,5 bis 5 Gew.%, bezogen auf das Gewicht des modifizierten, olefinischen Harzes.

Besonders geeignete polare Gruppen sind bei der Durchführung der vorliegenden Erfindung eine Carboxylgruppe und eine Carbonsäureanhydridgruppe, und diese Gruppen sind bevorzugt in einer Menge von im allgemeinen 0,05 bis 2,5 Mol und bevorzugt 0,1 bis 1,5 Mol/1000 g modifiziertes, olefinisches Harz vorhanden.

Bei der Herstellung eines polare Gruppen enthaltenden, modifizierten, olefinischen Harzes kann man polare Gruppen enthaltende Vinylmonomere für die Copolymerisation mit einem Olefin oder für die Pfropfpolymerisation mit einem olefinischen Harz verwenden. Beispiele von polare Gruppen enthaltenden Vinylmonomeren sind Vinylester organischer Säuren, wie Vinylacetat und Vinylpropionat; ungesättigte Carbonsäuren und ihre Anhydride oder Ester, wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Methacrylat, Äthylacrylat, Propylacrylat, n-Butylacrylat, Isobutylacrylat, 2-Äthylhexylacrylat, Methylmethacrylat, Äthylmethacrylat, n-Propylmethacrylat, Isopropylmethacrylat, n-Butylmethacrylat, 2-Äthylhexylmethacrylat, Maleinsäure und Maleinsäureanhydrid; und andere polare Vinylmonomere, wie Acrylnitril, Methacrylnitril, Allylvinyläther, Vinylchlorid und Vinylidenchlorid.

Typische Beispiele des polare Gruppen enthaltenden, modifizierten, olefinischen Harzes, die in dem festen Pulver (b) verwendet werden können, sind ein Äthylen/Vinylacetat-Copolymeres, ein Äthylen/Acrylsäure-Copolymeres, fluoriertes Polyäthylen, chloriertes Polyäthylen, chlorsulfoniertes Polyäthylen, sulfoniertes Polyäthylen, mittels Ozonoxidation behandeltes Polyäthylen, Maleinsäureanhydrid-aufgepfropftes Polyäthylen, Acrylsäure-aufgepfropftes Polyäthylen, Acrylnitril-aufgepfropftes Polyäthylen und Acrylamid-aufgepfropftes Polyäthylen. Besonders bevorzugt sind das Äthylen/Vinylacetat-Copolymere, Äthylen/Acrylsäure-Copolymere, mit Ozon oxidiertes Polyäthylen, Maleinsäureanhydrid-aufgepfropftes Polyäthylen und Acrylsäure-aufgepfropftes Polyäthylen.

Wenn das modifizierte, olefinische Harz ein Polymeres ist, welches Einheiten aufweist, die sich von dem zuvor erwähnten organischen Säurevinylester oder ungesättigten Carbonsäureester ableiten, kann es gegebenenfalls verseift werden, um die Estergruppe in eine polare Gruppe, wie eine

Carboxyl- oder Hydroxylgruppe, zu überführen, bevor es bei der Herstellung des festen Pulvers (b) verwendet wird.

Diese polare Gruppen enthaltenden, modifizierten, olefinischen Harze können einzeln oder gegebenenfalls als Gemisch aus zwei oder mehreren verwendet werden.

Das polare Gruppen enthaltende, modifizierte, olefinische Harz sollte ebenfalls einen Schmelzindex von 0,3 bis 80 g/10 min, vorzugsweise von 1,5 bis 60 g/10 min, besitzen, der vorzugsweise größer ist als der Schmelzindex des in dem festen Pulver (a) verwendeten, olefinischen Harzes.

Das erfindungsgemäß verwendete, feste Pulver (b) kann im wesentlichen nur aus dem zuvor erwähnten, polare Gruppen enthaltenden, modifizierten, olefinischen Harz bestehen oder es kann weitere Zusatzstoffe, wie Färbungsmittel, Extenderpigmente, Rostschutzpigmente, Verstärkungsfüllstoffe, Dispersionsmittel, Ultraviolett-Absorptionsmittel, Fließkontrollmittel und thixotrope Mittel enthalten.

Die Pulverisierung des polare Gruppen enthaltenden, olefinischen Harzes kann nach per se bekannten Verfahren, z.B. gemäß einem chemischen Pulverisierungsverfahren, bei dem eine das modifizierte, olefinische Harz enthaltende Lösung in ein schlechtes Lösungsmittel zur Ausfällung von ihm in Pulverform eingespritzt wird, oder gemäß einem mechanischen Pulverisierungsverfahren, bei dem es bei extrem niedrigen Temperaturen pulverisiert wird, erfolgen. Bevorzugt werden die zuvor erwähnten Zusatzstoffe in dem modifizierten, olefinischen Harz vor dem Pulverisierungsvorgang verknetet und darin dispergiert. Die Mengen dieser Zusatzstoffe sind nicht kritisch, bevorzugt betragen die Mengen jedoch bis zu 150 Gew.%, bevorzugt bis zu 120 Gew.%, bezogen auf das Gewicht des modifizierten, olefinischen Harzes.

Der Teilchendurchmesser des feinsten Pulvers (b) ist nicht direkt begrenzt und kann stark variiert werden, abhängig von der Art in dem festen Pulver (b) verwendeten Harzes usw. Wenn die Teilchengröße zu groß ist, kann kein dünner, glatter Film erhalten werden. Bevorzugt besitzt daher das feste Pulver (b) einen durchschnittlichen Teilchendurchmesser von im allgemeinen nicht mehr als $74\text{ }\mu\text{m}$, bevorzugt nicht mehr als $44\text{ }\mu\text{m}$. Wenn andererseits die Teilchengröße zu gering ist, kann eine Staubexplosion oder eine hygienische Schwierigkeit auftreten. Somit ist die untere Grenze bevorzugt $10\text{ }\mu\text{m}$.

Harzförmiges Material (c)

Das das harzförmige Material (c) darstellende Epoxyharz ist ein Epoxyharz, welches bei Zimmertemperatur fest oder flüssig ist und ein zahlendurchschnittliches Molekulargewicht von im allgemeinen etwa 350 bis etwa 4000, bevorzugt etwa 900 bis etwa 3000, und ein Epoxyäquivalent von 150 bis 3800, bevorzugt 450 bis 2100, aufweist.

Das Epoxyharz kann in dem Dispersionsmedium, welches im folgenden beschrieben wird, löslich oder unlöslich oder darin quellbar sein. Wenn jedoch ein Epoxyharz verwendet wird, das im wesentlichen in dem verwendeten Dispersionsmedium unlöslich ist, ist der Typ des Epoxyharzes, das in dem harzförmigen Material (c) enthalten ist, begrenzt, da das harzförmige Material (c) in Pulverform in dem Dispersionsmedium dispergierbar sein sollte. In diesem Fall werden daher bevorzugt Epoxyharze verwendet, welche bei Zimmertemperatur fest sind und ein zahlendurchschnittliches Molekulargewicht von im allgemeinen etwa 700 bis etwa 4000, bevorzugt etwa 900 bis etwa 3000, und ein Epoxyäquivalent von im allgemeinen 150 bis 3300, bevorzugt 450 bis 2100, besitzen.

Wenn das zahlendurchschnittliche Molekulargewicht des Epoxyharzes unter etwa 350 liegt, wird die Fließfähigkeit des geschmolzenen Härtungsmittels nach der Verdampfung des Lösungsmittels aus dem entstehenden, aufgetragenen Film im allgemeinen extrem hoch, und ein vielschichtiger Film mit guter Zwischenschichtadhäsion kann nicht ausreichend erzeugt werden. Der entstehende, aufgetragene Film besitzt die Tendenz "einzusacken" bzw. herunterzulaufen. Wenn andererseits das zahlendurchschnittliche Molekulargewicht des Epoxyharzes etwa 4000 übersteigt, ist die Fließfähigkeit des geschmolzenen, aufgetragenen Films ungenügend, und es ist schwierig, einen glatten Film oder einen Film herzustellen, bei dem die Epoxyharzschicht eine ausgezeichnete Fähigkeit aufweist, das Substrat abzudecken. Wenn das Epoxyäquivalent des Epoxyharzes unter 150 liegt, wird die Vernetzungsdichte des gehärteten Films extrem hoch, und die Adhäsion gegenüber einem Metallsubstrat kann verschlechtert sein, bedingt durch die innere Spannung, und der aufgetragene Film wird spröde. Wenn es 3800 überschreitet, wird die Vernetzungsdichte zu niedrig und es besteht die Neigung, daß sich die Festigkeit, die Wasserbeständigkeit, die chemische Beständigkeit etc. des aufgetragenen Films verschlechtern.

Wegen der mechanischen Eigenschaften des gehärteten, aufgetragenen Films, der Adhäsion des Films gegenüber dem Metallsubstrat, der Korrosionsbeständigkeit der Filme und dergl. sind geeignete Epoxyharze für die Verwendung in den harzförmigen Materialien (c) beispielsweise Epoxyharze mehrwertigen Phenol(z.B.Bisphenol)-Epihalogenhydrin-Kondensat-Typs, Epoxyharze des Phenol/Formaldehyd-Kondensat-Typs und Epoxyharze des polymerisierten Fettsäure-Typs. Beispiele von Epoxyharzen des mehrwertigen Phenol/Epihalogenhydrin-Kondensat-Typs sind Kondensationsprodukte zwischen Bisphenol A, Bisphenol F oder halogeniertem Bisphenol A und Epichlorhydrin (z.B. Epikote 828, Epikote 1001, Epikote

1002, Epikote 1004, Epikote 1007 und Epikote 1009, hergestellt von Shell Chemical Co.). Beispiele von Epoxyharzen des Phenol/Formaldehyd-Kondensat-Typs sind Glycidyläther von Epoxyharzen des Novolak-Typs (wie Epikote 152 und Epikote 154, hergestellt von Shell Chemical Co.). Beispiele von Epoxyharzen des polymerisierten Fettsäure-Typs sind Epoxyharze vom Dimersäure-Typ (wie Epikote 872, hergestellt von Shell Chemical Co.). Bei der vorliegenden Erfindung sind die Epoxyharze des mehrwertigen Phenol-Epihalogenhydrin-Kondensat-Typs besonders geeignet. Diese Epoxyharze können einzeln oder als Gemisch miteinander verwendet werden.

Geeignete Härtungsmittel, die zur Härtung dieser Epoxyharze vorzugsweise verwendet werden, sind solche, die im wesentlichen nicht mit den Epoxyharzen während der Herstellung und Lagerung der Harzmassen, die im folgenden beschrieben werden, reagieren und die im wesentlichen und schnell mit den Epoxyharzen nur bei den Filmback- bzw. -brennbedingungen, die im folgenden beschrieben werden, reagieren. Diese Härtungsmittel sind beispielsweise Polycarbonsäuren und ihre Anhydride (wie Adipinsäure, Sebacinsäure, Phthalsäure, Trimellitsäure, Maleinsäureanhydrid, Phthalsäureanhydrid, Trimellitsäureanhydrid, Itaconsäureanhydrid, Tetrahydrophthalsäureanhydrid und Pyromellitsäureanhydrid), Carbonsäureamide (wie ein Additionsprodukt von einer Dimersäure und Triäthylentetramin), methylierte Melamine (wie methylveräthertes Hexamethylolmelamin), blockierte Isocyanate (wie ϵ -Caprolactam-geblocktes Isophorondiisocyanat und Cresol-geblocktes Tolylendiisocyanat-Trimethylolpropan-Addukt), Dicyandiamid und seine Derivate (wie 2,6-Xylenylbiguanid), Carbonsäuredihydrazide (wie Adipinsäuredihydrazid), Imidazolin, Imidazol und Salze von Imidazol oder Imidazolin. Die Dicyandiamide, Carbonsäuredihydrazide und Imidazolinsalze sind besonders bevorzugt. Diese Härtungsmittel können einzeln oder im Gemisch miteinander verwendet werden.

Die Menge an Härtungsmittel kann in weitem Umfang variieren, abhängig von der Art des verwendeten Epoxyharzes und/oder Härtungsmittels. Im Hinblick auf die mechanischen Eigenschaften, die Wasserbeständigkeit, Korrosionsbeständigkeit etc., die für den aufgetragenen Film erforderlich sind, beträgt die geeignete Menge an Härtungsmittel mindestens 0,7 Äquiv. und bevorzugt 0,8 bis 1,2 Äquiv./Epoxygruppe in dem zu härtenden Epoxyharz.

Gegebenenfalls kann das Epoxyharz ebenfalls Zusatzstoffe, wie Färbungspigmente, Extenderpigmente, Rostinhibitorpigmente, Verstärkungsfüllstoffe, Dispersionsmittel, Ultraviolett-Absorptionsmittel, Fließkontrollmittel und thixotrope Mittel, wie im Falle der festen Pulver (a) und (b) beschrieben, enthalten. Die Menge an Zusatzstoffen kann 0 bis 150 Gew.%, bevorzugt 0 bis 120 Gew.%, bezogen auf die Gesamtmenge an Epoxyharz und Härtungsmittel, betragen.

Wenn die Überzugsmasse, die einen mehrschichtigen Film ergibt, in Pulverform oder als vollständige Aufschlammung hergestellt wird, kann das harzförmige Material (c) aus dem Epoxyharz, den Härtungsmitteln, etc. hergestellt werden, indem man ähnliche Verfahren anwendet, wie sie für die Herstellung üblicher Epoxypulver-Überzugsmassen bekannt sind. Beispielsweise kann man eine Kombination aus einer heißen Walze oder einem Extruder verwenden oder man kann übliche chemische oder mechanische Pulverisierungs- oder Dispersionsverfahren verwenden oder man kann ein Lösungsmittel-Substitutionsverfahren verwenden. Der geeignete Teilchendurchmesser des harzförmigen Materials ist zu diesem Zeitpunkt gleich wie der der festen Pulver (a) oder (b), und der durchschnittliche Teilchendurchmesser des harzförmigen Materials (c) beträgt im allgemeinen nicht mehr als $74\text{ }\mu\text{m}$, bevorzugt nicht mehr als $44\text{ }\mu\text{m}$ und mindestens $10\text{ }\mu\text{m}$.

Wenn die mehrschichtige, filmerzeugende Überzugsmasse in einer teilweisen Aufschlammung hergestellt wird, kann das harzförmige Material (c) hergestellt werden, indem man das Epoxyharz, das Härtungsmittel usw. in einem guten Lösungsmittel für das Epoxyharz löst und sie in dem Lösungsmittel auf gleiche Weise wie bei der Herstellung üblicher Anstrichmittel auf Lösungsmittelgrundlage dispergiert, z.B. unter Verwendung einer Kugelmühle, einer Walzenmühle oder einer Sandmühle.

Dispersionsmedium

Es ist kein Dispersionsmedium erforderlich, wenn die erfindungsgemäße Überzugsmasse als Pulvermasse erhalten wird. Wenn sie als vollständige oder teilweise Aufschlammung vorliegt, sollten als Dispersionsmedien flüchtige, organische Lösungsmittel verwendet werden. Ein solches organisches Lösungsmittel kann eine flüchtige, organische Flüssigkeit sein, welche mindestens 90%, bevorzugt mindestens 95%, eines schlechten Lösungsmittels für die festen Pulver (a) und (b) enthält. Der hierin verwendete Ausdruck "schlechtes Lösungsmittel" bedeutet ein Lösungsmittel, welches im wesentlichen das olefinische Harz in dem festen Pulver (a) und das modifizierte, olefinische Harz in dem festen Pulver (b) nicht löst und/oder quillt. Insbesondere ist ein "schlechtes Lösungsmittel" ein solches Lösungsmittel, daß, wenn ein Pulver des zuvor erwähnten Harzes in dieses während einer Woche bei Raumtemperatur eingetaucht wird, dann das schlechte Lösungsmittel verdampft wird und die Oberfläche des entstehenden Pulvers mikroskopisch untersucht wird, keine Deformation, bedingt durch Fusion oder Quellen, in den Teilchen festgestellt wird.

Das oben erwähnte, organische Lösungsmittel kann ein schlechtes Lösungsmittel oder ein gutes Lösungsmittel für das Epoxyharz in dem harzförmigen Material (c) sein. Wenn das or-

ganische Lösungsmittel ein schlechtes Lösungsmittel für das harzförmig Material (c) ist, ist die entstehende Überzugszusammensetzung eine Partialaufschlammung. Die Partialaufschlammung ist gegenüber einer vollständigen Aufschlammung bevorzugt, da sie eine leichte Einstellung der Viskosität erlaubt und das Metallsubstrat mit dem Epoxyharz vollständig abgedeckt werden kann. Andererseits besitzt sie jedoch den Nachteil, daß die Verdampfung des Lösungsmittels langsam erfolgt und daß leichter Filmfehler auftreten können, wenn die Überzugsmasse in großer Filmdicke aufgetragen wird. Dementsprechend sollten die Partialaufschlammung und die vollständige Aufschlammung entsprechend den beabsichtigten Verwendungen ausgewählt werden.

Geeignete schlechte Lösungsmittel sind im allgemeinen nicht-polare, organische Flüssigkeiten, insbesondere Kohlenwasserstoffe, obgleich sie in Abhängigkeit von dem Typ der festen Pulver (a) und (b) und dem harzförmigen Material (c) variieren können. Spezifische Beispiele solcher nicht-polaren, organischen Flüssigkeiten sind aliphatische Kohlenwasserstoffe, z.B. Alkane mit 5 bis 16 Kohlenstoffatomen, wie n-Pentan, n-Hexan, Isohexan, n-Heptan, n-Octan, Isooctan, n-Decan, n-Dodecan, n-Hexadecan und 2,2-Dimethylbutan; und Alkene mit 5 bis 16 Kohlenstoffatomen, wie 1-Penten, 1-Octen, 1-Decen, 1-Dodecen und 1-Hexadecen; alicyclische Kohlenwasserstoffe mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen, wie Cyclohexan, Methylcyclohexan, Dimethylcyclohexan, Äthylcyclohexan und Methylisoamylcyclohexan; sowie gemischte Kohlenwasserstoffe, wie Petroläther, Erdölextrakt bzw. Alkohol, Erdölnaphtha, Benzin aus Erdöl, Gasolin und Kerosin.

Thermodynamisch können diese nicht-polaren, schlechten Lösungsmittel wegen ihrer Eigenschaften Epoxyharze nicht leicht auflösen. Dementsprechend können diese Dispersionsmedien zur Herstellung einer Überzugsmasse in Form einer vollständigen Aufschlammung verwendet werden, in der die fe-

sten Pulver (a) und (b) und das harzförmige Material (c) alle darin dispergiert sind, ohne aufgelöst zu sein.

Lösungsmittel, die schlechte Lösungsmittel für die festen Pulver (a) und (b), jedoch gute Lösungsmittel für das harzförmige Material (c) sind, sind im allgemeinen stark polare Lösungsmittel. Beispiele solcher stark polaren Lösungsmittel sind Ester, wie Methylacetat, Äthylacetat, Isopropylacetat und n-Butylacetat; Ketone, wie Aceton, Methyläthylketon, Methylisobutylketon, Cyclohexanon und Isophoron; und Äther, wie Methylcellosolve, Äthylcellosolve, Butylcellosolve und Cellosolveacetat. Diese Lösungsmittel können einzeln oder als Gemisch aus zwei oder mehreren verwendet werden. Viele dieser guten Lösungsmittel für das harzförmige Material (c) quellen oder lösen die festen Pulver (a) und (b) nicht wesentlich. Dementsprechend können solche, die schlechte Lösungsmittel für die festen Pulver (a) und (b) sind, einzeln oder Dispersionsmedium verwendet werden.

Alkohole und aromatische Kohlenwasserstoffe können als Hilfslösungsmittel oder als Verdünnungslösungsmittel verwendet werden, wenn das Epoxyharz in gelösten Zustand verwendet werden soll. Beispiele von Alkoholen sind Methanol, Äthanol, Propanol, Butanol und Amylalkohol. Beispiele aromatischer Kohlenwasserstoffe sind Benzol, Toluol, Xylol und Äthylbenzol.

Herstellung der Überzugsmasse

Die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendete Überzugsmasse kann auf folgende Weise unter Verwendung der festen Pulver (a) und (b), des harzförmigen Materials (c) und gegebenenfalls eines Dispersionsmediums hergestellt werden.

Die Überzugsmasse in Form eines Pulvers kann hergestellt werden, indem man die feinen Pulver der individuellen Komponenten einheitlich vermischt. Das Mischen kann nach per se

bekannten Verfahren, beispielsweise unter Verwendung einer Henschel-Mischvorrichtung, erfolgen. Andererseits kann man bei der Herstellung der Überzugsmasse in Form einer vollständigen oder teilweisen Aufschlämmung das feste Pulver (a), das feste Pulver (b), das harzförmige Material (c) und andere notwendige Bestandteile in einem flüchtigen, organischen Lösungsmittel der zuvor erwähnten Art dispergieren oder darin dispergieren und teilweise lösen. Zur Herstellung einer vollständigen Aufschlämmung ist es bevorzugt, das feste Pulver (a), das feste Pulver (b) und das harzförmige Material (c) vor der Herstellung zu pulverisieren. Um eine Partialaufschlämmung zu erhalten, ist es zweckdienlich, eine Lösung aus harzförmigem Material (c) zuvor herzustellen, wobei ein Teil oder das gesamte organische Lösungsmittel in der Endmasse verwendet wird. Das Dispergieren oder das Auflösen selbst kann nach per se bekannten Verfahren, beispielsweise unter Verwendung einer Homogenisierungsvorrichtung oder einer ähnlichen Vorrichtung, erfolgen.

Bei der Herstellung der Überzugsmasse kann eine Art von jeweils dem festen Pulver (a), dem festen Pulver (b) und dem harzförmigen Material (c) verwendet werden. Gegebenenfalls können zwei oder mehrere Arten von jeweils dem festen Pulver (a) und/oder dem festen Pulver (b) und/oder dem harzförmigen Material (c) verwendet werden.

Die Anteile an festem Pulver (a), festem Pulver (b) und harzförmigem Material (c) sind nicht kritisch und können innerhalb eines großen Bereichs variiert werden. Wenn die Summe der wahren Volumen der festen Pulver (a) und (b) extrem kleiner ist als die des wahren Volumens des harzförmigen Materials (c), bildet die olefinische Harzschicht als Oberflächenschicht nicht leicht einen kontinuierlichen Film, und die chemisch inerte Unterschicht aus Epoxyharz ist der Oberfläche hier ausgesetzt, und dadurch können verschiedene Eigenschaften verschlechtert werden. Umgekehrt,

wenn ihr Volumen wesentlich größer ist als das des wahren Volumens des harzförmigen Materials (c), ist die Abdeckung des Metallsubstrats mittels der Epoxyharzschicht unvollständig, und die olefinische Harzschicht ist nur teilweise im Kontakt mit dem Metallsubstrat, mit dem Ergebnis, daß die Adhäsion oder die Korrosionsbeständigkeit des aufgetragenen Films verschlechtert wird.

Es ist daher bevorzugt, daß die Summe der wahren Volumen des festen Pulvers (a) und des festen Pulvers (b) 5 bis 300%, bevorzugt 20 bis 200%, bezogen auf das wahre Volumen des harzförmigen Materials (c), beträgt.

Der Ausdruck "wahres Volumen", wie er in der vorliegenden Anmeldung im Zusammenhang mit dem festen Pulver (a), dem festen Pulver (b) und dem harzförmigen Material (c) verwendet wird, bedeutet das Volumen eines festen Pulvers mit Ausschluß der Zwischenräume, die zwischen den individuellen Teilchen vorhanden sind, wenn das Pulver am engsten gepackt ist. Wenn das harzförmige Material (c) in Form einer Lösung vorliegt, bedeutet es das Volumen der harzförmigen Komponente, das nach Entfernung des Lösungsmittels verbleibt.

Bevorzugt wird das feste Pulver (b) in einem spezifischen Verhältnis zu dem festen Pulver (a) vermischt. Im allgemeinen ist es besonders bevorzugt, daß das Mischen so durchgeführt wird, daß das wahre Volumen des festen Pulvers (b) 1 bis 30%, bevorzugt 3 bis 20%, bezogen auf das wahre Volumen des festen Pulvers (a), beträgt.

Bei der Herstellung der Überzugsmasse des vollständigen Aufschlammungstyps oder des Partialaufschlammungstyps ist der Anteil des Dispersionsmediums, bezogen auf das feste Pulver (a), das feste Pulver (b) und das harzförmige Material (c), nicht kritisch und kann stark variiert werden, wobei die Beschichtungsfähigkeit der Überzugsmasse etc. beachtet

werden muß. Im allgemeinen ist es bevorzugt, daß der Anteil an Dispersionsmedium 50 bis 300 Gew.Teile, bevorzugt 80 bis 200 Gew.Teile und mehr bevorzugt 100 bis 180 Gew.Teile/100 Gew.Teile festes Pulver (a), festes Pulver (b) und harzförmiges Material (c) insgesamt beträgt.

Die so hergestellte Überzugsmasse wird als Zwischenklebeschicht auf die Oberfläche eines Metallsubstrats aufgetragen, wenn ein dicker, aufgetragener Film aus einem olefinischen Harz auf der Oberfläche eines solchen Metallsubstrats hergestellt werden soll, wie in Stahlrohrleitungen, Tanks und allgemeinen Stahlstrukturen oder -einrichtungen.

Herstellung eines mehrschichtigen, aufgetragenen Films

Das Auftragen der zuvor erwähnten Überzugsmasse, die einen mehrschichtigen Film bildet, auf solche Metallsubstrate erfordert kein Spezialverfahren und kann gemäß den üblichen Verfahren, wie durch Luftversprühen, luftfreies Versprühen, elektrostatisches Beschichten, Eintauchen, Beschichten mit Wirbelschicht und Walzenbeschichten, erfolgen. Bevorzugt beträgt die Gesamtdicke des aufgetragenen Films nach dem Trocknen und Brennen 30 bis 250 ^{µm} Mikron, bevorzugt 50 bis 200 ^{µm} Mikron, und die Oberflächenschicht aus olefinischem Harz besitzt eine Dicke von 30 bis 150 ^{µm} Mikron, bevorzugt 30 bis 120 ^{µm} Mikron als Gesamtdicke.

Der aufgetragene Film kann gemäß üblichen Verfahren getrocknet und gebrannt werden, z.B. unter Verwendung einer Trockenvorrichtung mit heißer Luft, eines Ofens mit Infrarotstrahlen, eines elektromagnetischen Induktionsheizgeräts usw.. Im allgemeinen ist es ausreichend, daß das Backen bei einer Temperatur von etwa 150 bis etwa 250°C während etwa 5 bis etwa 40 Minuten durchgeführt wird. Es wird ein mehrschichtiger, aufgetragener Film mit ausgezeichneter Zwischenschichtadhäsion sowohl zwischen dem Metallsubstrat

In den obigen Formeln (I) und (II) kann die organische Gruppe für R_1 , R_2 , R_3 und R_4 irgendeine organische Gruppe sein, die die Ionisierung der Oniumverbindung im wesentlichen nicht stört und die Affinität der Oniumverbindung gegenüber

der Substratoberfläche nicht nachteilig beeinflusst. Die organische Gruppe ist im allgemeinen eine Kohlenwasserstoffgruppe mit nicht mehr als 8 Kohlenstoffatomen, bevorzugt nicht mehr als 7 Kohlenstoffatomen, die ein Heteroatom, wie ein Sauerstoffatom, in Form der Hydroxylgruppe, Alkoxygruppe (z.B. ätherischen Sauerstoff), etc. enthalten kann und/oder die mit einem Halogenatom substituiert sein kann. Die organische Gruppe kann eine Kohlenwasserstoffgruppe mit nicht mehr als 8 und bevorzugt nicht mehr als 7 Kohlenstoffatomen sein, die gegebenenfalls mindestens 1, bevorzugt 1 bis 3, mehr bevorzugt nur 1 Heteroatom, ausgewählt unter hydroxylischen und ätherischen Sauerstoffatomen und Halogenatomen, enthält. Solche Kohlenwasserstoffgruppen sind aliphatische, alicyclische und aromatische Kohlenwasserstoffgruppen, wie Alkyl-, Cycloalkyl-, Cycloalkyl-alkyl-, Aryl- und Aralkylgruppen. Die Alkylgruppen können linear oder verzweigt sein und bevorzugt 1 bis 6 Kohlenstoffatome enthalten, wie Methyl, Äthyl, n- oder Isopropyl, n-, Iso-, sek.- oder tert.-Butyl, Pentyl, Heptyl und Octyl. Die Cycloalkyl- und Cycloalkyl-alkylgruppen sind bevorzugt solche mit 5 bis 8 Kohlenstoffatomen, wie Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclohexylmethyl und Cyclohexyläthyl. Beispiele von Arylgruppen sind Phenyl, Tolyol und Xylol, wobei die Phenylgruppe bevorzugt ist. Beispiele von Aralkylgruppen sind Benzyl- und Phenäthylgruppen, wobei die Benzylgruppe bevorzugt ist.

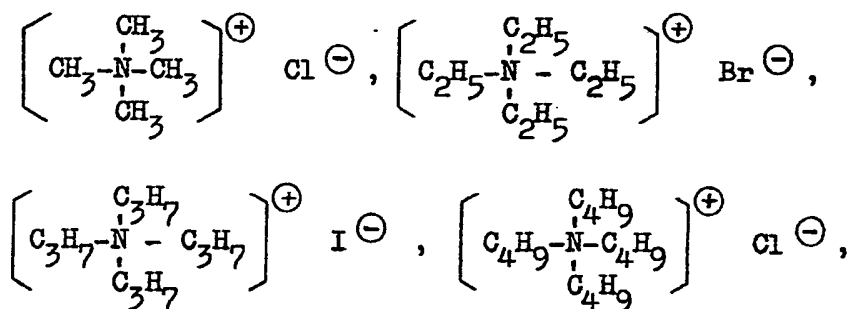
Bevorzugte Beispiele von Kohlenwasserstoffgruppen, die ein Heteroatom, ausgewählt unter hydroxylischen und ätherischen Sauerstoffatomen und Halogenatomen enthalten, sind C₁₋₈-Hydroxyalkylgruppen (insbesondere Hydroxy-niedrigalkylgruppen), wie Hydroxymethyl, Hydroxyäthyl, Hydroxybutyl, Hydroxypentyl, Hydroxyheptyl und Hydroxyoctyl; C₂₋₈-Alkoxyalkylgruppen (insbesondere Niedrigalkoxy-niedrigalkylgruppen), wie Methoxymethyl, Mthoxyäthyl, Äthoxymethyl, n-Propoxyäthyl, Isopropoxymethyl, n-Butoxymethyl, Isobutoxy-

äthyl und tert.-Butoxyäthyl; und C₁₋₆-Alkylgruppen, wie Chlormethyl, Chloräthyl, Chlorpropan, Chlorpentan, Bromäthyl und Brompropan.

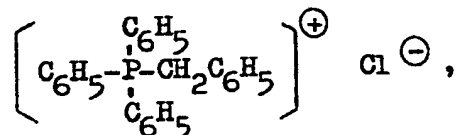
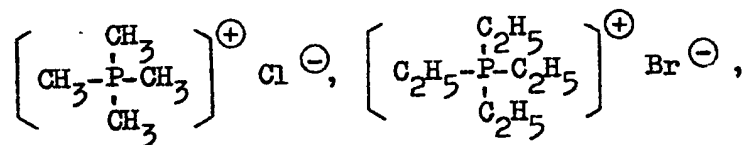
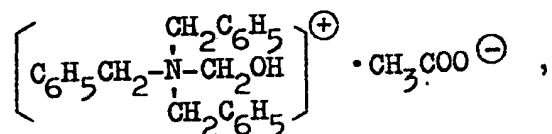
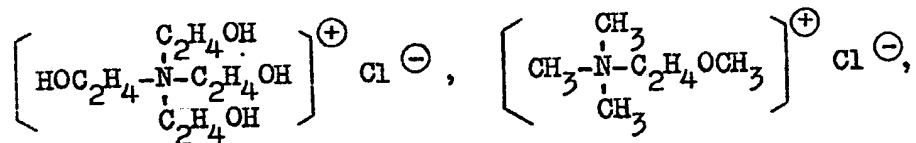
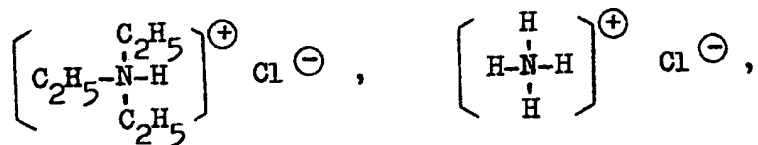
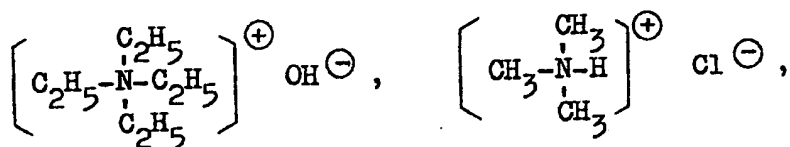
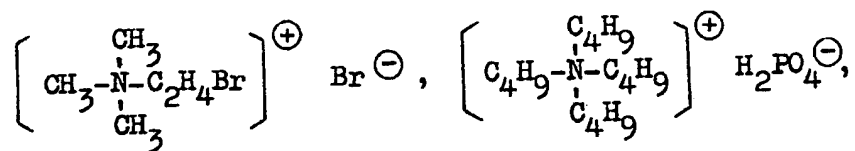
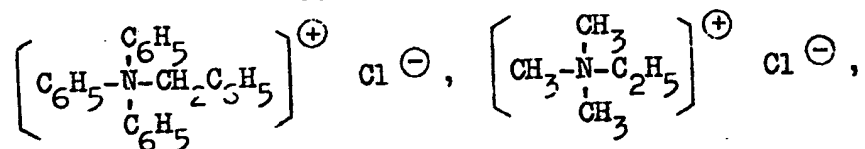
Beispiele für das Anion X[⊖] sind anorganische Säure -
reste, wie PO₄^{3⊖}, HPO₄^{2⊖}, H₂PO₄[⊖], Halogenionen (z B
Cl[⊖], Br[⊖], I[⊖]), SO₄^{2⊖}, HSO₄[⊖] und NO₃[⊖] Hydroxylionen
(OH[⊖]); und organische Säuregruppen, wie CH₃COO[⊖],
C₂H₅COO[⊖], CH₃CH(OH)COO[⊖] und C₆H₅SO₃[⊖].

Der Ausdruck "niedrig" dient in der vorliegenden Anmeldung zur Bezeichnung von Gruppen oder Verbindungen und bedeutet, daß die Gruppen und Verbindungen, die so bezeichnet werden, nicht mehr als 6 Kohlenstoffatome, vorzugsweise nicht mehr als 4 Kohlenstoffatome, enthalten.

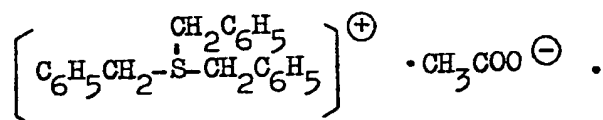
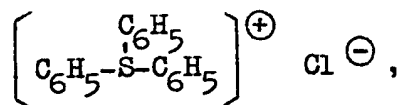
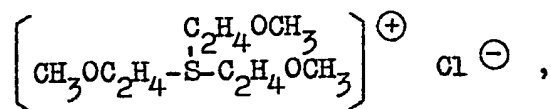
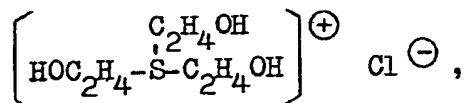
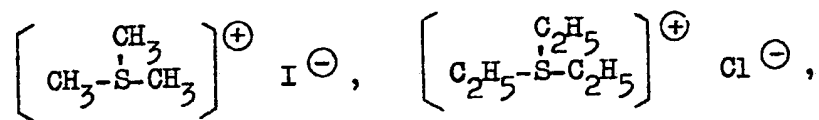
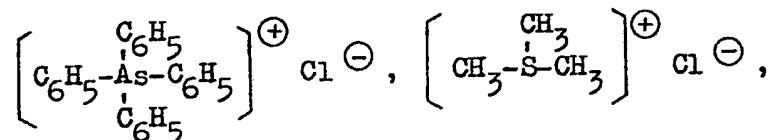
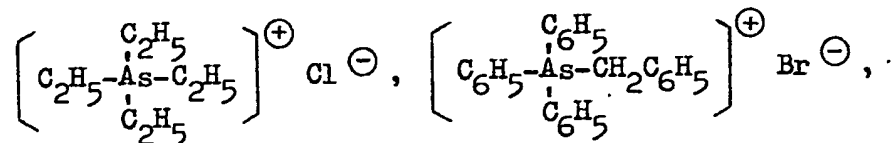
Typische Beispiele von Oniumverbindungen der Formeln (I) und (II) werden im folgenden aufgeführt.



- 35 -



- 36 -



Diese Oniumverbindungen können entweder allein oder im Gemisch miteinander verwendet werden.

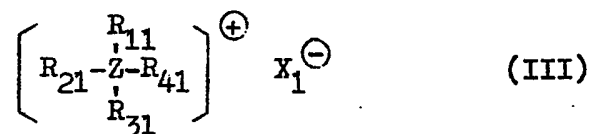
Da die Oniumverbindung die Eigenschaft besitzt, eine thermodynamische Affinität zwischen der Substratoberfläche und der Unterschichtenkomponente der Überzugsmasse, die einen mehrschichtigen Film ergibt, erzeugen zu können, ergibt selbst eine sehr geringe Menge eines dünnen Films, der nur

ein bis mehrere Moleküle dick ist, der Oniumverbindung einen großen Einfluß auf die Bildung des mehrschichtigen, aufgetragenen Films. Der Einfluß der Alkylgruppen als Substituenten R_1 bis R_4 ist am größten bei Niedrigalkylgruppen, insbesondere Methyl, und wird progressiv schwächer, wie die Zahl der Kohlenstoffatome der Alkylgruppen zunimmt. Der Einfluß ist bei Aryl- und Aralkylgruppen, wie Phenyl- oder Benzylgruppen, groß. Dementsprechend sind die Substituenten R_1 bis R_4 bevorzugt C_{1-4} -Alkylgruppen, C_{1-4} -Hydroxyalkylgruppen, C_{2-4} -Alkoxyalkylgruppen, C_{1-4} -Halogenalkylgruppen, eine Phenylgruppe und eine Benzylgruppe.

Was die zentralen Elemente der Oniumverbindungen betrifft, sind ein Stickstoffatom und ein Phosphoratom, insbesondere ein Phosphoratom, besonders geeignet, und Arsen- und Schwefelatome scheinen die Wirkung etwas zu erniedrigen.

Hinsichtlich der Anionen X^\ominus sind Halogenionen, insbesondere das Chlorion, am besten geeignet und dann folgen das Bromion und das Jodion.

Eine bevorzugte Gruppe von Oniumverbindungen, die bei der vorliegenden Erfindung verwendet werden können, sind somit Ammonium- und Phosphoniumverbindungen der folgenden Formel



worin Z ein Stickstoff- oder Phosphoratom bedeutet, insbesondere ein Phosphoratom; R_{11} , R_{21} , R_{31} und R_{41} identisch oder verschieden sind und je eine Niedrigalkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen (insbesondere eine Methyl- oder Äthylgruppe), eine Hydroxyalkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, eine Alkoxyalkylgruppe mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, eine Halogenalkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoff-

atom n, eine Phenylgruppe oder eine Benzylgruppe bedeuten; und X_1^{\ominus} für ein Halogenion, insbesondere Cl^{\ominus} , Br^{\ominus} oder J^{\ominus} , steht.

Bei der Behandlung der Oberfläche eines Metallsubstrats wird die Oniumverbindung aus ihrer Lösung angewendet.

Da die Oniumverbindung im allgemeinen wasserlöslich ist, kann sie als wäßrige Lösung verwendet werden. Irgendein anderes Lösungsmittel, welches die Oniumverbindung lösen kann, kann verwendet werden, da die Überzugsmasse, die einen mehrschichtigen Film ergibt, normalerweise angewendet wird, nachdem der Überzug aus Oniumverbindung bei der Vorbehandlung getrocknet ist. Das Lösungsmittel der Vorbehandlungslösung beeinträchtigt die Filmbildungseigenschaft der einen mehrschichtigen Film ergebenden Überzugsmasse nicht. Man kann ein organisches Lösungsmittel verwenden, um die Trocknungseigenschaften der Vorbehandlungslösung oder die Benetzbarkeit der Substratoberfläche zu verbessern, und man kann ebenfalls ein Gemisch aus Wasser und einem mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmittel verwenden. Beispiele organischer Lösungsmittel, die verwendet werden können, umfassen Ketone, wie Aceton, Methyläthylketon und Methylisobutylketon; Alkohole, wie Methanol, Äthanol und Isopropanol; Ester, wie Methylacetat, Äthylacetat und Isopropylacetat; und hochsiedende Lösungsmittel, wie Äthylen-glykol-monoäthyläther und Äthylenglykol-monoäthyläther-acetat. Diese Lösungsmittel können einzeln oder im Gemisch miteinander verwendet werden, oder mindestens eines kann im Gemisch mit Wasser eingesetzt werden. Welches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch verwendet wird, wird in Abhängigkeit von der Löslichkeit der Oniumverbindung, der Benetzbarkeit der Substratoberfläche, den Trocknungseigenschaften der Oniumverbindung, der Feuergefahr des Lösungsmittels und seinem Einfluß auf die Arbeitsumgebung usw. ausgewählt.

Die Konzentration der Oniumverbindung in dem Lösungsmittel ist nicht kritisch. Sie beträgt im allgemeinen 0,01 bis 30 Gew.%, bevorzugt 0,3 bis 5 Gew.%. Wenn die Konzentration der Oniumverbindung unter 0,01 Gew.% liegt, wird die Vorbehandlungswirkung im allgemeinen verringert, und die Komponente der Unterschicht kann die Oberfläche des Substrats nicht vollständig bedecken. Wenn sie andererseits 30 Gew.% überschreitet, wird die Vorbehandlungslösung der Oniumverbindung viskos und ihre Streichfähigkeit wird verringert. Weiterhin wird ihre Trocknungseigenschaft erschwert.

Die Anwendung der so hergestellten Vorbehandlungslösung, die mindestens eine solche Oniumverbindung enthält, kann nach bekannten Beschichtungsverfahren, wie durch Sprühbeschichten, Bürstenbeschichten, Walzenbeschichten und Eintauchbeschichten, erfolgen. Die Menge der Vorbehandlungslösung differiert in Abhängigkeit von der Art oder Konzentration der verwendeten Oniumverbindung. Bevorzugt beträgt sie im allgemeinen etwa 0,001 bis etwa $1,5 \text{ g/m}^2$, bevorzugt etwa 0,01 bis etwa $0,5 \text{ g/m}^2$, berechnet als Gewicht der Oniumverbindung in der Vorbehandlungslösung.

Das Trocknen der beschichteten Vorbehandlungslösung kann bei Zimmertemperatur oder bei erhöhter Temperatur erfolgen. Es ist nur ausreichend, das Lösungsmittel zu verdampfen. Wenn die Vorbehandlungslösung einen hohen Gehalt an Wasser hat, verdampft sie langsam und im allgemeinen erfolgt das Trocknen bei erhöhter Temperatur. Geeigneterweise wird das Trocknen in einem erhitzten Ofen, durch den Heißluft zirkuliert, durchgeführt. Die Trocknungstemperatur wird bevorzugt auf 50 bis 140°C eingestellt. Die Trocknungszeit ist nicht besonders beschränkt, da der Endzweck darin besteht, das Lösungsmittel zu verdampfen. Beim Trocknen bei Zimmertemperatur beträgt eine ausreichende Trocknungszeit 5 bis 15 min, und bei 100°C ist eine Zeit von 2 bis 3 min ausreichend.

Gegebenenfalls können etwa 0,1 bis etwa 3 Gew.Teile eines Mono-, Di- oder Tri-(hydroxy-niedrigalkyl)-amins, wie Mono-äthanolamin, Diäthanolamin, Triäthanolamin, oder etwa 0,05 bis etwa 0,2 Gew.Teile Phosphorsäure/100 Gew.Teile Behandlungslösung zu der Behandlungslösung der Oniumverbindung zugegeben werden. Dadurch wird die Korrosionsbeständigkeit verbessert.

Die einen mehrschichtigen Film ergebende Überzugsmasse wird dann auf die Substratoberfläche, die mit der Lösung der Oniumverbindung auf die zuvor beschriebene Weise vorbehandelt wurde, aufgetragen.

Bedeckung bzw. Abdeckung bzw.
Belegung bzw. Auskleidung mit einem olefinischen Harz

Da der Oberflächenschichtteil des entstehenden, mehrschichtigen, aufgetragenen Films aus gehärtetem Epoxyharz und olefinischem Harz ein thermoplastisches, olefinisches Harz ist, ein olefinisches Harz ist ein thermoplastisches, olefinisches Harz, wird ein olefinisches Harz weiterhin auf dem Oberflächenschichtteil schmelzverklebt, während es noch im geschmolzenen Zustand, bedingt durch die zurückgehaltene Wärme des Backvorgangs, ist oder nachdem der mehrschichtige, aufgetragene Film abgekühlt und erneut erhitzt wurde, um ihn zu erweichen oder zu schmelzen. Als Ergebnis wird ein aufgetragener Film aus dem olefinischen Harz erhalten, der insgesamt integral fest an dem Metallsubstrat haftet. Es kann so ein Belag aus einem olefinischen Harz mit guter Adhäsion an das Metallsubstrat erzeugt werden.

Das olefinische Harzbelag- oder -auskleidungsmaterial, das heiß erfindungsgemäß verklebt wird, kann beispielsweise sein: Homopolymere oder Copolymere von Olefinen, wie Äthylen, Propylen, Butylen, Isobutylen, Penten, Butadien und Isopren; Copolymere dieser Olefine mit polare Gruppen enthaltenden Vinylmonomeren der oben aufgeführten Art (z.B. Vinylacetat,

Acrylsäure und Tetrafluoräthylen) mit einem Olefingehalt von mindestens 75 Gew.%, die als olefinische Harzauskleidungsmaterialien bekannt sind. Typische Beispiele von olefinischen Harzauskleidungsmaterialien sind Polyäthylen (niedriger, mittlerer oder hoher Dichte), Polypropylen, ein Äthylen/Propylen-Copolymeres, ein Äthylen/Vinylacetat-Copolymeres und ein mit Metallionen vernetztes Äthylen/Acryl-Copolymeres ("Surlyn", Warenzeichen für ein Produkt der E.I. DuPont de Nemours & Co.), wobei Polyäthylen besonders bevorzugt ist. Diese olefinischen Harze können einzeln oder als Mischung aus zwei oder mehreren verwendet werden.

Bevorzugt besitzt das olefinische Harz einen Schmelzindex von im allgemeinen nicht mehr als 1 g/10 min, bevorzugt nicht mehr als 0,5 g/10 min.

Das olefinische Harzbelagmaterial, das erfindungsgemäß verwendet wird, kann gegebenenfalls ein färbendes Pigment (wie Titandioxid und Ruß), ein Extenderpigment (wie Calciumcarbonat, Bariumsulfat und Ton), ein Verstärkungsmittel (wie Glasfasern, Asbest und Glasflocken) und andere Zusatzstoffe (z.B. Dispersionshilfsmittel, wie Silan, Kupplungsmittel, Ultraviolett-Absorptionsmittel und Antioxidantien) zusätzlich zu dem olefinischen Harz enthalten. Die Zugabe dieser Zusatzstoffe ergibt verschiedene Effekte, wie eine Verfärbung des olefinischen Harzauskleidungsmaterials, eine Verbesserung seiner mechanischen, chemischen und elektrischen Eigenschaften, eine Erhöhung seiner Dauerhaftigkeit und eine Kostenverringerung.

Beim Schmelzverkleben des olefinischen Harzbelagmaterials in der Wärme an der Oberfläche des mehrschichtigen, aufgetragenen Films kann das olefinische Harzbelagmaterial in verschiedenen Formen, abhängig von dem Belagverfahren, aufgetragen werden. Beispielsweise kann es auf die Oberfläche eines Substrats in verschiedenen Formen, wie als Pulver,

in Form kleiner Pellets, als Band, Film und Folie aufgetragen werden. Das Anwendungsverfahren des olefinischen Harzbelagmaterials differiert in Abhängigkeit von der Form oder der Wärmekapazität des Metallsubstrats, auf dem der mehrschichtige, aufgetragene Film gebildet wird, dem Produktionsmaßstab und dergl.. Beispielsweise kann man ein Extrudier-Beschichtungsverfahren verwenden, bei dem eine Kreuzkopfrohr-Düse oder T-Düse verwendet wird, ein Verfahren, das im allgemeinen bei der Beschichtung mit Polyäthylen eingesetzt wird. Man kann auch ein Pulverschmelz-Klebeverfahren verwenden, wie ein Verfahren mit Wirbelschicht, ein Pulversprayverfahren, ein elektrostatisches Pulverbeschichtungsverfahren und ein Pulverflammsprühbeschichtungsverfahren. Das Extrudier-Beschichtungsverfahren ist bevorzugt, wenn auszukleidende bzw. zu belegende Metallsubstrat eine einfache Form aufweist, wie Zylinder-, Hohlzylinder- oder flache Plattenform. Das Pulverschmelz-Beschichtungsverfahren ist bevorzugt, wenn die Form des Substrats komplex ist oder das Substrat eine kleine Größe aufweist.

Die Dicke der olefinischen Harzbelagschicht, die integral mit dem Oberflächenschichtteil des mehrschichtigen, aufgetragenen Films gebildet wird, differiert in Abhängigkeit von den Verwendungen des beschichteten Metallsubstrats, der Umgebung, in der das beschichtete Metallsubstrat verwendet wird, seiner erforderlichen Gebrauchsdauer usw.. Im allgemeinen kann sie 0,5 bis 5 mm betragen.

Gemäß dem zuvor beschriebenen erfindungsgemäßen Verfahren wird ein mehrschichtiger, aufgetragener Film erzeugt, der eine Unterschicht aus einem gehärteten Epoxyharzüberzug und eine Oberflächenschicht aus einem thermoplastischen, olefinischen Harzüberzug aufweist und der eine ausgezeichnete Adhäsion gegenüber dem Metallsubstrat und ausgezeichnete Zwischenschicht-Adhäsion zwischen den Schichten aufweist.

Dann wird ein olefinisches Harzbelagmaterial durch Heißverkleben auf die olefinische Harzoberflächenschicht aufgetragen. Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht die leichte Erzeugung eines olefinischen Harzüberzugsfilms mit sehr großer Dicke, der eine ausgezeichnete Adhäsion gegenüber dem Metallsubstrat aufweist.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung.

Herstellung von Überzugsmassen, die einen mehrschichtigen Film ergeben

(Überzugsmasse A)

Festes Pulver (a-1)

35 Teile Polyäthylen mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 20 ^{µm} Mikron, erhalten durch chemische Pulverisierung von Polyäthylen niedriger Dichte mit einem Schmelzindex von 20 g/10 min und einer Dichte von 0,920.

Festes Pulver (b-1)

5 Teile modifiziertes Polyäthylenpulver mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 21 ^{µm} Mikron, erhalten durch chemische Pulverisierung von Acrylsäure-gepfropftem Polyäthylen niedriger Dichte mit einem Schmelzindex von 4 g/10 min, einer Dichte von 0,930 und einer Säurezahl von 60.

Harzförmiges Material (c-1)

75 Teile eines Emails, erhalten durch Dispersion von 100 Teilen Epoxyharz vom Bisphenol A-Typ (Epikote Nr. 1004, Warenzeichen für ein Produkt der Shell Chemical Co.) mit einem zählendurchschnittlichen Molekulargewicht von etwa 1400 und einem Epoxyäquivalent von etwa 900, 4 Teilen Adipinsäure-dihydrazid und 20 Teilen rotes Eisenoxid in 40 Teilen Äthylenglykol-monoäthyläther (im folgenden als "Äthylcellosolve" abgekürzt) und 20 Teilen Toluol während 24 h in einer Kugelmühle.

Die obigen Bestandteile (a-1), (b-1) und (c-1) werden gut zusammen mit 26 Teilen Methylisobutylketon und 13 Teilen Toluol mittels einer Dispersionsvorrichtung vermischt und dispergiert, wobei man eine Überzugsmasse A, die einen mehrschichtigen Film ergibt, als Partialaufschlämmung erhält.

(Überzugsmasse B)

Festes Pulver (a-2)

35 Teile Polyolefinpulver mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 40 ^{μm} Mikron, erhalten durch Schmelzkneten von 85 Teilen Polypropylen mit einem Schmelzindex von 7,0 g/10 min und einer Dichte von 0,91, 15 Teilen eines Äthylen/ α -Olefin-Copolymerelastomeren (Toughmer P-0180, ein Produkt der Mitsui Petrochemical Co., Ltd.) mit einem Schmelzindex von 5,0 g/10 min und einer Dichte von 0,88 und 10 Teilen Ruß in einem Doppelschnecken-Extruder.

Festes Pulver (b-2)

2 Teile eines modifizierten Polyäthylenpulvers mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 45 ^{μm} Mikron, erhalten durch Kühlen und Pulverisieren eines Klebstoffharzes (Duramine C-1552, ein Produkt der Mitsui Polychemical Co., Ltd.; mit einem Schmelzindex von 3,0 g/10 min, einer Dichte von 0,96 und einem Schmelzpunkt von 71°C), das durch Aufpfropfen einer ungesättigten Säure auf ein teilweise verseiftes Äthylen/Vinylacetat-Copolymeres erzeugt wurde.

Harzförmiges Material (c-2)

37 Teile eines Pulvers mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 30 ^{μm} Mikron, erhalten durch einheitliches Pulverisieren und Vermischen von 100 Teilen Epoxyharz vom Bisphenol-A-Typ mit einem Epoxyäquivalent von etwa 1800 und einem Schmelzpunkt von etwa 115°C (Araldite 7097, Warenzeichen für ein Produkt der Ciba Ltd.), 20 Teilen Baryt, 15 Teilen Zinkchromat, 8 Teilen Ruß und 5,5 Teil n 2,6-

Xylenylbiguanid in einer Henschel-Mischvorrichtung, Zugabe von 100 Teilen Methyläthylketon, Dispergieren des Gemisches während 18 h in einer Kugelmühle und schließlich Sprühtrocknen des entstehenden Emalls bei 80°C.

Die obigen Bestandteile (a-2), (b-2) und (c-2) werden in einem Henschelmischer unter Bildung einer Pulverbeschichtungsmasse B, die einen mehrschichtigen Film ergibt, gut vermischt.

(Überzugsmasse C)

Festes Pulver (a-3)

33 Teile Polyäthylenpulver mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 15 ^{µm} Mikron, erhalten durch chemisches Pulverisieren von Polyäthylen mittlerer Dichte mit einem Schmelzindex von 1,5 g/10 min und einer Dichte von 0,944.

Festes Pulver (b-3)

3 Teile eines Pulvers mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 40 ^{µm} Mikron, erhalten durch Kühlen und Pulverisieren eines Äthylen/Vinylacetat-Copolymerharzes (Evaflex Nr.360, ein Produkt der Mitsui Polychemical Co., Ltd.) mit einem Schmelzindex von 2 g/10 min und einem Gehalt an Äthylen-einheiten von 75%.

Harzförmiges Material (c-3)

64 Teile eines Pulvers, erhalten durch Vermischen von 50 Teilen Epoxyharz vom Bisphenol A-Typ (Epikote Nr.1002, ein Produkt der Shell Chemical Co.) mit einem zählendurchschnittlichen Molekulargewicht von 1000 und einem Epoxyäquivalent von 650, 50 Teilen Epoxyharz vom Bisphenol A-Typ (Epikote 1004, ein Produkt der Shell Chemical Co.) mit einem zählendurchschnittlichen Molekulargewicht von 1400 und einem Epoxyäquivalent von 900, 4 Teilen Dicyandiamid, 10 Teilen rotem Eisenoxid und 5 Teilen Titanweiß in einem

Doppelschnecken-Extruder bei 100°C, Pulverisieren des Gemisches in einer Atomisiervorrichtung zusammen mit Trockeneis und Sieben des Pulvers mit einem 250 Mesh-Sieb (0,062 mm Maschenweite) zur Entfernung der groben Teilchen.

Die obigen Bestandteile (a-3), (b-3) und (c-3) werden in 120 Teilen eines schlechten Lösungsmittelgemisches aus 40 Teilen Dimethylcyclohexan, 55 Teilen eines aliphatischen, gemischten Lösungsmittels (Swasol N-1000, ein Produkt von Maruzen Oil Co., Ltd.) und 5 Teilen Xylol unter Bildung einer Überzugsmasse C für die Herstellung eines mehrschichtigen Films als vollständige Aufschlammung dispergiert.

Beispiel 1

Die Überzugsmasse A wird durch Luftbesprühen auf eine Stahlplatte (3,2 x 150 x 300 mm), die mittels eines Sandgebläses gereinigt worden war, aufgetragen und kann dann bei Zimmertemperatur abbinden. Der aufgetragene Film bildet nach dem Backen in einem Heißluftofen bei 200°C während 20 min einen mehrschichtigen, aufgetragenen Film mit einer Dicke von 120 ^{µm} ~~Millionen~~. Danach wird, während der Oberflächen- teil des mehrschichtigen Films noch in geschmolzenem Zustand vorliegt, Polyäthylen hoher Dichte (Schmelzindex 0,25 g/10 min, Dichte 0,947) bei 230°C heiß geschmolzen, bis zu einer Dicke von 2 mm auf der Oberfläche des mehrschichtigen, aufgetragenen Films durch Extrudierbeschichten unter Verwendung eines Extruders mit einer einzigen Schnecke aufgetragen, wobei der Extruder mit einer T-Düse ausgerüstet ist. Die beschichtete Stahlplatte wird sofort mit Kühlwasser unter Bildung einer Testprobe für die Prüfung des olefinischen Harzbelags abgekühlt.

Beispiel 2

Die gleiche, durch Sandgebläse gereinigte Stahlplatte, wie sie in Beispiel 1 verwendet wurde, wird auf 180°C vorerhitzt

und in eine Wirbelschicht aus Beschichtungsmasse B eingetaucht. Sie wird dann in einem Heißluftofen bei 200°C während 15 min unter Bildung eines mehrschichtigen, aufgetragenen Films mit einer Dicke von 150 ^{µm} Mikron gebacken. Die beschichtete Platte wird durch elektromagnetische Induktionserwärmung auf 280°C vorerhitzt und dann sofort in eine Wirbelschicht aus Polyäthylenpulver [Schmelzindex 1 g/10 min, Dichte 0,925 und mittlerer Teilchendurchmesser 0,19 mm (75 mesh)] eingetaucht und 5 min bei einer Oberflächentemperatur von 220°C unter Verwendung eines Infrarotofens erhitzt, wobei ein Überzug mit einer Dicke von 1,5 mm gebildet wird. Die beschichtete Stahlplatte wird in Luft abgekühlt, wobei man eine Testprobe aus dem olefinischen Harzbelag erhält.

Beispiel 3

Die Überzugsmasse C wird mit einer Rakel auf die gleiche, mit einem Sandstrahl gereinigte Stahlplatte, wie sie in Beispiel 1 verwendet wurde, aufgetragen. Dann kann sie bei Zimmertemperatur abbinden und wird 12 min bei 220°C unter Bildung eines mehrschichtigen, aufgetragenen Films mit einer Dicke von 175 ^{µm} Mikron gebrannt. Die beschichtete Stahlplatte wird in einem Infrarotofen vorerhitzt, so daß die Oberflächentemperatur des beschichteten Films 220°C erreicht. Eine Folie aus Äthylen-Vinylacetat-Harz (Schmelzindex 1,7 g/10 min, Dichte 0,93, Vinylacetatgehalt 8%, Dicke 3 mm) wird auf den mehrschichtigen, aufgetragenen Film unter Verwendung einer Kautschukwalze laminiert. Die laminierte Stahlplatte wird 1 min bei 240°C erhitzt und dann mit Wasser unter Bildung einer Testprobe für den olefinischen Harzbelag abgekühlt.

Beispiel 4

Eine Behandlungslösung wird hergestellt, indem man 1% Triphenylbenzylchloridphosphonium (p.a. Qualität, ein Produkt

der Wako Pur Chemical Industry Co., Ltd.) in einem gemischten Lösungsmittel aus 90 Teilen Wasser und 10 Teilen Isopropanol löst. Die Behandlungslösung wird auf die Oberfläche der gleichen, mit Sandstrahlgebläse gereinigten Stahlplatte, wie sie in Beispiel 1 verwendet wurde, aufgesprüht und 5 min bei 80°C getrocknet. Die Stahlplatte wird dann weiter auf gleiche Weise, wie in Beispiel 1 beschrieben, beschichtet, wobei man eine Testprobe des olefinischen Harzbelags erhält.

Beispiel 5

Eine 0,5%ige wäßrige Lösung von Trimethyl-2-bromäthylammoniumbromid (p.a. Qualität, ein Produkt der Wako Pure Chemical Industry Co., Ltd.) wird hergestellt und zur Oberflächenbehandlung der gleichen, mit einem Sandstrahlgebläse gereinigten Stahlplatte, wie sie in Beispiel 1 verwendet wurde, gemäß einem Eintauchverfahren verwendet. Die behandelte Stahlplatte wird 10 min bei Zimmertemperatur getrocknet und gemäß Beispiel 2 unter Bildung einer Testprobe für den olefinischen Harzbelag beschichtet.

Vergleichsbeispiel 1

20 Teile eines Styrol/Butadien-Blockcopolymeren (Toughprene A, ein Produkt der Asahi Chemical Industry Co., Ltd.) und 20 Teile reiner Asphalt werden auf einer heißen Walze unter Verwendung eines Masterbatch (Meisteransatz) verknetet. Dann gibt man zu dem Masterbatch 40 Teile 20/30 geblasenen Asphalt, 40 Teile 30/40 geblasenen Asphalt und 10 Teile Estergummi (hydrogenerter Kolophoniumester), und dann wird auf einem Banburymischer verknetet, während das Gemisch bei 130°C erhitzt wird. Das Gemisch wird dann bei 180°C mit einer Dispersionsvorrichtung gerührt, bis es einheitlich geschmolzen ist und man eine Klebmasse erhält.

- 49 -

Die gleiche, mit einem Sandstrahlgebläse gereinigte Stahlplatte, wie sie in Beispiel 1 verwendet wurde, wird auf 100°C vorerhitzt und die entstehende Klebmasse, bei 150°C geschmolzen, wird mit einem Messer auf die Stahlplatte bis zu einer Dicke von 500 ^{µm} Mikron aufgetragen. Unmittelbar darauf wird eine Polyäthylenfolie mit einer Dicke von 2 mm (Schmelzindex 0,25 g/10 min, Dichte 0,947) mit der beschichteten Oberfläche der Stahlplatte verklebt und mit einer Kautschukwalze verpreßt. Die entstehende Stahlplatte wird 10 min bei 100°C gehalten und dann in Luft abgekühlt, wobei eine Testprobe für den Vergleich erhalten wird.

Vergleichsbeispiel 2

Die gleiche, mit einem Sandstrahlgebläse gereinigte Stahlplatte, wie sie in Beispiel 1 verwendet wurde, wird nur mit dem Epoxyemail [hartförmiges Material (c-1)] in der Überzugsmasse A durch Sprühen beschichtet. Der beschichtete Film wird dann bei Zimmertemperatur abgebunden und dann 20 min bei 200°C unter Bildung einer Epoxygrundierungsschicht mit einer Dicke von 55 Mikron gebacken. Dann werden mit Acrylsäure gepropftes Polyäthylen niedriger Dichte mit einem Schmelzindex von 4 g/10 min und einer Dichte von 0,930 und Polyäthylen hoher Dichte mit einem Schmelzindex von 0,25 g/10 min und einer Dichte von 0,947 aus getrennten Extrudern bei einer Temperatur von 180° bzw. 230°C extrudiert und in eine einzige T-Düse eingeleitet, wobei ein mehrschichtiges, folienartiges Extrudat gebildet wird, wobei die individuellen Schichten 100 ^{µm} Mikron bzw. 2 mm dick sind. Unmittelbar darauf wird die mehrschichtige Folie mit der Epoxygrundierungsschicht der beschichteten Stahlplatte (durch elektromagnetisches Induktionserhitzen auf 180°C vorerhitzt) so laminiert, daß die Acrylsäure-gepropfte Polyäthylenschicht fest an der Epoxygrundierungsschicht haftet. Die entstehende Stahlplatte wird dann mit Kühlwasser unter Bildung einer Testprobe für den Vergleich abgekühlt.

Vergleichsbeispiel 3

Eine Testprobe aus Olefinharzbelag wird gemäß Beispiel 1 hergestellt, mit der Ausnahme, daß anstelle der Beschichtungsmasse A eine mehrschichtige, filmbildende Beschichtungsmasse als Partialaufschlämmung, erhalten durch Entfernung des festen Pulvers (b-1) aus der Überzugsmasse A, verwendet wird.

Die Testproben, die bei den obigen Beispielen und Vergleichsbeispielen erhalten werden, werden entsprechend den folgenden Testverfahren geprüft. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Testproben und -verfahren

Adhäsionsfestigkeit

Die Polyolefinharzbelagschicht wird in einer Breite von 10 mm geschnitten. Ein Teil davon wird abgeschält, bei 180°C gebogen und in einer Geschwindigkeit von 10 mm/min gezogen, um die Adhäsionsfestigkeit (kg/cm) zu messen.

Abwärtsgleitbeständigkeit

Der Überschuß an Beschichtungsmaterial an dem Kantenteil der Testprobe wird abgeschabt und die Testprobe kann 3 h in einem Kasten bei 90°C stehen, wobei ihre Längsrichtung einen Winkel von 70° aufweist. Die Gleitbreite (mm) des Polyolefinharzbelagmaterials wird bestimmt.

Schrumpflänge

Der Überschuß an Beschichtungsmaterial an dem Kantenteil der Testprobe wird abgeschabt, dann wird sie 60 min horizontal in einem Ofen bei 80°C gehalten, kann dann auf Zimmertemperatur außerhalb des Ofens abgekühlt und wird dann erneut erhitzt. Dieser Wärmezyklus-Test wird zehnmal wiederholt und das Schrumpfen des Polyolefinharzbelagmaterials (in longitudinaler Richtung der Probe) wird gemessen.

Schlagfestigkeit

Unter Verwendung eines Gardener-Schlagtestgeräts wird die maximale Schlagkraft (kg·m) bestimmt, bei der keine Rißbildung oder ein Abschälen in der Epoxyharzschicht und der Polyolefinharzbelagschicht auftritt.

Kathodenabschälbeständigkeit

Der Kantenteil und die Unterseite der Testprobe werden mit einem Anstrichmittel des Teerepoxytyps beschichtet und dann getrocknet, um diese Teile abzudecken. Ein Loch mit einem Durchmesser von 3,2 mm, welches das Stahlblechsubstrat erreicht, wird in die olefinische Harzbelagschicht gebohrt. Die Probe wird dann in eine 3%ige wäßrige Lösung aus Natriumchlorid eingetaucht. Unter Verwendung der Probe als Kathode und einer Platinanode wird ein Gleichstrom von 6 V längs der beiden Elektroden angelegt. Nachdem der Strom 30 Tage durchgegangen ist, wird der Durchmesser des Teils des beschichteten Films, der von dem Stahlplattensubstrat mit einem Messerrutsch abgeschält werden kann, bestimmt.

Korrosionsbeständigkeit

Ein Schnitt, 1 mm breit, der das Stahlplattensubstrat erreicht, wird auf der Testprobe angebracht und eine 5%ige wäßrige Natriumchloridlösung wird auf die Probe während 1000 h mit einem Salzsprühtestgerät aufgesprüht. Die Breite (mm) eines korrodierten Teils des Substrats aus dem geschnittenen Teil wird bestimmt.

Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt. Sie zeigen, daß der Polyolefinharzbelag, der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erzeugt worden ist, eine hohe Adhäsion aufweist, sich mit der Temperatur kaum ändert, eine gute Schlagfestigkeit bei niedriger Temperatur besitzt und eine sehr gute Korrosionsbeständigkeit aufweist.

Tabelle 1

| Teststücke und -verfahren | Beispiel | | | | | Vergleichsbeispiele | | |
|---|----------|----------|---------|---------|---------|---------------------|---------|---------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 1 | 2 | 3 |
| Adhäsionsfestigkeit +20°C/+40°C (kg/cm) | 11/9,5 | 10,5/8,5 | 8,0/6,5 | 16,5/12 | 21/17 | 3,5/1,0 | 6,0/3,5 | 2,0/1,5 |
| Ableitbeständigkeit(mm) | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 83 | 2 | 5 |
| Schrumpflänge (mm) | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 2,0 | 0,2 | 2,0 |
| Schlagfestigkeit +20°C/-20°C(kg·m) | 2,3/3,0 | 2,0/2,5 | 3,2/4,5 | 2,5/3,2 | 2,2/2,8 | 1,5/0,1 | 2,1/2,8 | 2,2/2,8 |
| kathodische Abschälbe- ständigkeit (Ømm) | 10,5 | 9,0 | 12,5 | 6,2 | 5,5 | 15 | 35 | 11,7 |
| Korrosionsbeständig- keit (mm) | 0,7 | 0,5 | 0,8 | 0,5 | 0,3 | 2,2 | 1,4 | 1,5 |